



Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique

Foivos Epameinondas Marias

► To cite this version:

Foivos Epameinondas Marias. Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique. Thermique [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI007 . tel-01207191

HAL Id: tel-01207191

<https://theses.hal.science/tel-01207191>

Submitted on 30 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **MECANIQUE DES FLUIDES, PROCEDES, ENERGETIQUE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Foivos Epameinondas MARIAS

Thèse dirigée par **Didier MARSACQ** et
codirigée par **Philippe PAPILLON** et **Gwennyn TANGUY**

préparée au sein du **Laboratoire des systèmes thermiques**
LETh – CEA Grenoble/LITEN/DTS
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique

Thèse soutenue publiquement le **29 Janvier 2015**,
devant le jury composé de :

M. Marc FRERE

Professeur des Universités, Université de Mons, Rapporteur

M. Frédéric KUZNIK

Professeur des Universités, INSA Lyon, Rapporteur

Mme. Elena PALOMO DEL BARRIO

Professeur des Universités, Université Bordeaux I / I2M (TREFLE), Examineur

M. Pierre NEVEU

Professeur des Universités, Université de Perpignan / PROMES, Examineur

M. Julien HEINTZ

Ingénieur, CLIPSOL, Examineur

M. Didier MARSACQ

HDR, Cap Gemini, Examineur

M. Philippe PAPILLON

Docteur, CEA, Examineur

Mme. Gwennyn TANGUY

Ingénieur, CEA, Examineur



Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Didier Marsacq qui a accepté de diriger cette thèse sans oublier son aide précieuse au départ de ce travail quand des difficultés administratives entre autres avaient soudainement et contre toutes attentes apparues.

Je tiens également à remercier Patrice Tochon de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LETh), de m'avoir donné les moyens nécessaires ainsi que ses conseils scientifiques quand j'ai eu besoin, pour mener à bien cette thèse.

Je tiens à exprimer aussi mes remerciements les plus profonds à Gwennyn Tanguy et à Philippe Papillon, mes deux encadrants au CEA. J'aimerais remercier Gwennyn pour la confiance qu'elle m'a accordée et l'honneur de m'avoir proposé ce sujet de doctorat. J'ai travaillé au quotidien durant cette période avec Gwennyn et elle a toujours été plus que disponible pour échanger et proposer ses compétences scientifiques dans le but de m'aider au déroulement de mes travaux. Ses remarques sur le fond et sur la forme étaient toujours très pertinentes. Ses commentaires et ses corrections étaient également cruciaux pour l'amélioration du manuscrit de doctorat. Philippe, moins disponible au quotidien, à cause de ses responsabilités au sein du laboratoire, était toujours là pour me conseiller avec sa formidable faculté d'analyse et sa vision toujours très pertinente à la fois sur mon projet et sur le domaine du solaire thermique en général. Je voudrais aussi remercier Philippe pour sa disponibilité au moment des relectures de mon manuscrit et pour ses remarques qui m'ont permis de l'améliorer. J'aimerais aussi les remercier tous les deux pour les échanges que nous avons eu à l'extérieur du cadre professionnel sur des sujets divers et variés.

Mes plus vifs remerciements sont adressés à mon jury de thèse pour avoir accepté de poser un regard critique sur mon travail et pour leur temps précieux qu'ils m'ont consacré, en commençant par M. Pierre Neveu qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et apporter son regard critique sur mon travail. Merci à M. Marc Frère et à M. Frédéric Kuznik pour leur travail de rapporteur. Leurs remarques étaient très importantes pour la préparation de ma soutenance de thèse et pour l'avancement de ce travail. Merci également à Mme Elena Palomo Del Barrio et à M. Julien Heintz, examinateurs, pour leurs remarques très constructives lors de ma soutenance.

Ces travaux n'auraient pu se dérouler sans l'apport financier du CEA. J'aimerais remercier le CEA et ses divisions internes DRT, LITEN, DTS, LETh de m'avoir donné l'occasion de travailler au sein de la maison sur le site de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) et d'avoir eu pleinement droit aux prestations CEA.

J'aimerais remercier Joël Wyttenbach, ingénieur du LETh/INES qui m'a beaucoup aidé à la conception du premier banc aéraulique et qui intervenait à chaque fois qu'il y avait une panne sur le banc aéraulique MATHER. J'aimerais également remercier Jean-Francois Fourmigué, responsable de la filière stockage au sein du LETh pour son aide autour de la construction de mon modèle numérique. Jean-Francois était disponible à chaque fois que j'ai eu besoin de le consulter. Je voudrais aussi le remercier pour ses remarques sur les chapitres 3 et 5 du manuscrit. Ses

Remerciements

commentaires m'ont beaucoup aidé à améliorer le manuscrit. Je voudrais aussi remercier Sylvie Rougé du LETh à Grenoble avec qui j'ai beaucoup échangé au début de la thèse et qui m'a aidé à avoir des contacts avec d'autres laboratoires du CEA pour effectuer certains essais préliminaires.

Je tiens également à remercier Pierre Pardo, collègue doctorat du LETh à Grenoble à l'époque, docteur aujourd'hui, pour les très fructueux échanges que nous avons eus. Le sujet de Pierre était en quelque sorte mon « alter ego haute température pour les applications industrielles avec une technologie à lit fluidisé ». Je voudrais également remercier Kokouvi Edem N'TSOUKPOE doctorant au début de ma thèse, docteur aujourd'hui avec qui j'ai échangé au début de mon parcours.

Je tiens à exprimer aussi mes remerciements les plus profonds à Fabien Bruyant et à Franck Halladjan, techniciens au laboratoire. Sans leur aide et leur contribution, mon montage expérimental, l'enregistrement de mes données expérimentaux et le déroulement de mes essais ne seraient pas possibles. A chaque fois qu'il y avait une panne sur le banc aéraulique MATHER, ils étaient présents pour résoudre le problème. Les techniciens au sein d'un laboratoire de recherche ont une place très particulière, puisqu'ils font une très grande partie du travail qui consiste à la partie invisible mais en général n'ont pas la reconnaissance équivalente. Pour cette raison je tiens à les remercier du plus profond de mon cœur pour leur contribution, sans oublier bien évidemment les innombrables discussions personnelles, sérieuses et en même temps humoristiques que nous avons eues et en particulier avec Fabien.

J'aimerais aussi remercier mes collègues de bureau, Laure Deschaintre, Nathalie Dupassieux et Amine Larzak. Ensemble, nous avons partagé un bureau très froid en hiver mais un quotidien très agréable qui aide au déroulement du travail. Surtout avec Nathalie, nous avons échangé sur mon sujet puisqu'elle a travaillé sur des réactions solide/gaz mais aussi autour des questions artistiques.

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du LETh qui m'a accompagné durant toutes ces années, Monique pour tous les problèmes administratifs, François, Cédric, Hélène, Michael, David, Fred, Geronimo, Olivier, Christine, Bernard, Delphine, Jean-François, Marco, François, Valerie, Pierre, Antoine et les techniciens Jérémy, Nans, Arnaud et Romain. Sans oublier Martin, collègue au LETh et aussi collègue de l'école d'ingénieur grâce à qui et complètement par hasard un vendredi soir en jouant au football au gymnase du Madrillet en début de la cinquième année de l'INSA j'ai appris l'existence d'un laboratoire qui travaille sur le stockage solaire thermique et le lendemain j'ai reçu l'offre de stage par le service de stage de l'INSA.

J'aimerais aussi remercier toutes et tous les stagiaires qui sont passés au laboratoire durant cette période pour les discussions qu'on a pu avoir à table à midi et à l'extérieur du laboratoire. J'ai une pensée particulière pour les stagiaires de ma promotion et surtout pour Thomas et Rémi qui m'ont beaucoup aidé à m'intégrer sur Chambéry. Une pensée particulière également pour Xavier et Jean-Baptiste, stagiaires d'autres promotions.

Je voudrais aussi remercier d'autres collègues de l'INES issus d'autres laboratoires comme Charles, Christophe, Anis, Jean-Paul, Lotfi, Bruno, Stéphane et Guillaume

Remerciements

avec qui j'ai beaucoup échangé et discuté et/ou joué au football ainsi que tous les membres de l'association des doctorants et des stagiaires de l'INES AP'INES. Toutes ces personnes ont rendu le quotient durant la thèse encore plus agréable.

Le doctorat est en réalité l'accomplissement d'un long parcours éducatif et personnel et constitue la fin d'un cycle dans la vie et le début d'un autre. J'aimerais remercier tous mes professeurs durant ma scolarité parce que chacun a mis sa contribution à mon parcours éducatif. Bien évidemment, je ne peux pas les citer toutes et tous mais j'ai une pensée particulière pour les professeurs du Lycée Franco-hellénique d'Athènes, pour Giorgis Dimakopoulos qui est décédé en 2004 et surtout pour Marie-Hélène et Franck qui m'ont beaucoup encouragé, aidé et littéralement poussé à venir faire mes études en France. Une pensée aussi pour tous mes professeurs à l'INSA. Comme précédemment je ne peux pas les citer toutes et tous mais j'aimerais remercier M. Bruno Renou et M. Mourad Boukhalfa avec qui j'ai effectué mon stage en 4ème année et qui m'ont recommandé pour cette thèse. Je tiens aussi à remercier M. Jean-Louis Billoët directeur de l'INSA Rouen pour les débats et la coopération qu'on a pu avoir entre 2007 et 2010 et qui m'a aussi recommandé pour ce doctorat. J'ai une pensée particulière aussi pour Roger Goglu directeur du premier cycle à l'INSA quand je suis arrivé en 1ère année et qui m'a en quelque sort recruté à Athènes et qui malheureusement est décédé en 2011.

L'accomplissement d'une thèse est quasiment impossible sans être entouré par des amis et des amies, par des copains et des copines. J'aimerais remercier les amis de Chambéry, Antoine, Babou, Marianne, Guillaume, Mathias, Julien et Damien qui m'ont beaucoup soutenu dès mon arrivée et tout au long du parcours mais aussi Seb, Solène, Myriam, Laurent, Alex, Alizée, Philip, Victor, Émeline, Mika, Elodie et les copains et les copines que j'appelle « la bande des amis du Bruit Qui Court ». J'aimerais aussi remercier mes copains et mes copines grecs et grecques principalement basés sur Athènes et sur Paris mais aussi éparpillés aux quatre coins du monde entre Saint-Pétersbourg et San Francisco. Il serait très long de les citer toutes et tous et ils connaissent très bien de quelle manière chacun et chacune m'ont aidé durant ce long parcours. Je tiens tout de même à nommer Antonis, Orestis et Nancy qui ont fait le déplacement depuis Paris et Athènes pour être à mes côtés à ma soutenance.

Enfin, j'aimerais associer à ce moment particulier ma famille. Mon grand-père, Giorgis qui est décédé en 2007, ma grand-mère, Eleni, ma tante, Mina, ma cousine, Eleana et surtout ma mère, Katerina mon père, Notis et mon frère, Giorgis. C'est grâce à vous que j'en suis ici aujourd'hui. Je me permets donc de vous adresser l'expression de ma plus profonde affection.

Il est vrai que cette partie de remerciements est quelque peu longue mais je pense que les personnes heureuses sont les personnes bien entourées dans leur vie professionnelle et personnelle.

Sommaire

Table des illustrations	11
Figures	13
Tableaux	21
Nomenclature	25
Résumé	32
Abstract	33
Prologue	37
Cadre du doctorat	39
Contenu du manuscrit de doctorat	40
Chapitre 1. Introduction	41
1.1. Contexte énergétique	43
1.1.1. Consommation énergétique et émissions de CO ₂	43
1.1.1. Les solutions pour la maîtrise des consommations liées au chauffage	44
1.1.2. Le déphasage entre la ressource solaire et les besoins	45
1.1.3. Ordre de grandeurs des besoins à satisfaire	46
1.2. Contraintes liées au domaine d'application	48
1.3. Mode de stockage de chaleur	49
1.3.1. Stockage par chaleur sensible	49
1.3.2. Stockage par chaleur latente	49
1.3.3. Stockage par réaction	51
1.3.3.1. Quelques définitions	52
1.3.3.2. Les réactions physiques	53
1.3.3.3. Les réactions chimiques	56
1.4. Conclusions	58
Chapitre 2. Etat de l'art du stockage par voie thermochimique	59
2.1. Introduction	61
2.2. Fonctionnement historique en basse pression	62
2.2.1. La thermodynamique d'un système en basse pression	63
2.2.2. Le matériau réactif	65
2.2.2.1. Les couples réactifs	65
2.2.2.2. Les matériaux réactifs composites	77
2.2.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en basse pression	79
2.2.4. Les limites du fonctionnement en basse pression	82
2.3. Fonctionnement en air humide	83
2.3.1. Thermodynamique	84
2.3.2. Les réacteurs	87
2.3.2.1. Typologie de réacteur : séparés ou intégrés	87
2.3.2.2. Les différents réacteurs solide/gaz	88
2.3.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en air humide	91
2.3.4. Les phénomènes de transfert	97
2.3.4.1. Transfert massique	97
2.3.4.2. Transfert thermiques	101

Sommaire

2.3.5. Les limites du fonctionnement en air humide	103
2.4. Intégration du système de stockage au procédé global.....	104
2.5. Conclusions et choix.....	110
Chapitre 3. Modélisation numérique.....	113
3.1. Préambule	115
3.1.1. Objectif.....	115
3.1.2. L'objet à modéliser.....	115
3.2. Description du modèle.....	117
3.2.1. Hypothèses du modèle et justification des hypothèses.....	117
3.2.2. Les équations du modèle	118
3.2.2.1. La réaction chimique	119
3.2.2.2. La conservation de la matière	125
3.2.2.3. La conservation de la quantité de mouvement	127
3.2.2.4. La conservation de l'énergie.....	128
3.2.2.5. Récapitulatif.....	131
3.3. La méthode numérique.....	135
3.3.1. Discrétisation des équations	135
3.3.2. Les conditions limites et les conditions initiales	140
3.3.2.1. Conditions initiales	140
3.3.2.2. Conditions limites	140
3.3.3. La méthode de résolution.....	140
3.4. Variante du modèle avec la prise en compte de la variation du volume ...	143
3.5. Etude paramétrique du modèle	144
3.5.1. Influence des pas d'espace et de temps.....	144
3.5.1.1. Influence du pas d'espace.....	144
3.5.1.2. Influence du pas de temps	145
3.5.2. Influence de la constante cinétique.....	147
3.5.3. Influence du terme de diffusion de matière	147
3.5.4. Influence des modes de transfert thermique	148
3.5.5. Influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction.....	150
3.6. Conclusions du chapitre	153
Chapitre 4. Résultats expérimentaux	155
4.1. Introduction.....	157
4.2. Présentation des dispositifs expérimentaux	158
4.2.1. Présentation du réacteur.....	158
4.2.2. Présentation des bancs de tests	162
4.2.2.1. Présentation du banc de test BTA (Banc de Traitement d'Air)	163
4.2.2.2. Présentation du banc de test MATHER (Module Aéraulique THERmique)	165
4.2.3. Protocoles expérimentaux.....	166
4.2.3.1. Pour le banc de test BTA.....	166
4.2.3.2. Pour le banc de test MATHER	166
4.3. Les essais sur l'alun de potassium	168
4.3.1. Rappels sur le matériau	168
4.3.2. Conditions opératoires des essais	169
4.3.3. Résultats des essais sur l'alun de potassium.....	169

Sommaire

4.3.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau	169
4.3.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction	172
4.3.3.3. Efficacité de la réaction	174
4.3.3.4. Démonstration expérimentale de la droite de charge et hystérésis de réaction	175
4.3.3.5. Puissance durant les réactions.....	176
4.3.3.6. Evolution de la perte de charge durant les réactions et densité énergétique	178
4.3.3.7. Phénomène de mise en solution-solution saturée.....	179
4.3.3.8. Hydratation spontanée	181
4.3.4. Synthèse des résultats des essais sur l'alun de potassium	181
4.4. Les essais sur le bromure de strontium.....	182
4.4.1. Rappels sur le matériau	182
4.4.2. Conditions opératoires	183
4.4.3. Résultats des essais sur le bromure de strontium	186
4.4.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau	186
4.4.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction	191
4.4.3.3. Efficacité de la réaction (μ_r)	197
4.4.3.4. Démonstration expérimental de la droite de charge	200
4.4.3.5. Hystérésis de réaction	200
4.4.3.6. Puissance durant les réactions.....	201
4.4.3.7. Perte de charge, volume, porosité, perméabilité et densité énergétique	205
4.4.3.8. Phénomène de mise en solution-solution saturée.....	209
4.4.3.9. Hydratation spontanée	212
4.4.4. Synthèse des résultats des essais sur le bromure de strontium	212
4.5. Conclusions des essais expérimentaux.....	213
Chapitre 5. Validation du modèle numérique	215
5.1. Introduction.....	217
5.2. Critères de validation.....	218
5.3. Validation sur le cas de référence	219
5.3.1. Réaction d'hydratation (cas numéro 1)	219
5.3.1.1. Simulation initiale du cas de référence	219
5.3.1.2. Influence de la constante cinétique	221
5.3.1.3. Influence de l'hystérésis de réaction et validation du cas de référence	222
5.3.2. Réaction de déshydratation (cas numéro 2)	225
5.4. Validation du modèle pour différentes conditions opératoires	227
5.4.1. La validation du modèle pour un débit d'air différent.....	227
5.4.1.1. Le cas de la réaction d'hydratation (cas numéro 3).....	227
5.4.1.2. Le cas de la réaction de déshydratation (cas numéro 4)	228
5.4.2. La validation du modèle pour d'autres conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire	229
5.4.2.1. Le cas des hydratations (cas numéro 5 à 9).....	230
5.4.2.2. Le cas des déshydratations (cas numéro 10 à 15).....	236

Sommaire

5.4.3. La validation du modèle en régime dynamique.....	242
5.4.3.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 16).....	242
5.4.3.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 17).....	244
5.4.4. La validation du modèle pour une quantité de réactif plus importante	245
5.4.4.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 18).....	245
5.4.4.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 19).....	248
5.5. Forces et faiblesses du modèle	250
5.6. Conclusions.....	255
Chapitre 6. Conclusion générale et pistes de poursuite du travail.....	257
6.1. Conclusions du travail de doctorat.....	259
6.2. Pistes de poursuite du travail	263
Chapitre 7. Annexes.....	265
Références bibliographiques	321

Table des illustrations

Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Consommation d'énergie finale de l'U.E. en 2011 par secteur d'activité [Commission 2013].	43
Figure 2 : Evolution de la consommation de l'énergie finale de l'U.E., exprimé en tep, par secteur depuis 1990 [Commission 2013].	43
Figure 3 : Utilisation de l'énergie finale consommée en Europe en 2006 [Weiss 2008].	44
Figure 4 : Décalage saisonnier entre l'irradiation solaire et la demande de chaleur pour un exemple de bâtiment [Letz 2009].	45
Figure 5 : Profil de changement de phase pour le stockage par chaleur latente (solide/liquide).	50
Figure 6 : Densité énergétique en fonction de la température pour l'eau liquide, le PCM RT 50 et le PCM RT 55.	51
Figure 7 : Schéma de principe d'un système de stockage par absorption [N'Tsoukpoe 2012].	54
Figure 8 : Cycle thermodynamique du procédé de stockage par absorption sur le diagramme de Dühring de la solution LiBr-eau [N'Tsoukpoe 2012].	54
Figure 9 : Fonctionnement schématique d'un système d'adsorption en air humide [Kerskes 2006].	55
Figure 10 : Fonctionnement d'un système basse pression.	62
Figure 11 : Equilibre thermodynamique du sel pour un système en basse pression.	64
Figure 12 : Courbes d'équilibres du CaCl_2 disponibles dans la littérature [Brunberg 1980], [DOW] d'après [Zondag 2008b].	69
Figure 13 : Stabilité du chlorure de magnésium et du composite MgCl_2 /Zéolite après plusieurs cycles [Opel 2011].	70
Figure 14 : Equilibres des sels sur le diagramme température-pression partielle de vapeur d'eau.	76
Figure 15 : Système en fonctionnement en air humide.	83
Figure 16 : Fonctionnement en air humide.	84
Figure 17 : Les équilibres des sels présentés sur un diagramme de Mollier.	86
Figure 18 : A gauche : Réacteurs séparés/intégrés [N'Tsoukpoe 2012] ; A droite Réacteurs séparés/intégrés et volume de réaction (principe) [Visscher 2005]	87
Figure 19 : Plages d'utilisation des différents types de réacteurs solide-gaz [Villermaux 1979], [Pardo 2013].	90
Figure 20 : Concepts de réacteurs séparés proposés par [Zondag 2009a], [Zondag 2009b].	92
Figure 21 : Mise en forme du matériau réactif dans le projet MONOSORP [Mette 2012].	92
Figure 22 : Le réacteur séparé construit par ITW [Kerskes 2012].	93
Figure 23 : Réacteur à lit fixe [Mauran 2008].	94
Figure 24 : Différentes échelles de déroulement des phénomènes, a) l'échelle du crystal, b) l'échelle du grain, c) l'échelle du lit réactif.	97
Figure 25 : Régimes d'écoulement pour un diamètre moyen des pores [Rambaud 2009].	99
Figure 26 : Régime d'écoulement en fonction du Reynolds [Comiti 2000].	101
Figure 27 : Différentes échelles du procédé.	104
Figure 28 : Architecture de procédé en hydratation en air humide [Tanguy 2012].	105
Figure 29 : Système solaire combiné connecté au stockage thermochimique (à gauche) en période estivale et (à droite) en période hivernale [Tanguy 2010].	105
Figure 30 : Schéma-aide à la compréhension des définitions des critères présentés au [Tableau 13].	108
Figure 31 : Module élémentaire du réacteur thermochimique.	116

Table des illustrations

Figure 32 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.	116
Figure 33 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.	119
Figure 34 : Représentation schématique de la détermination de la pression d'équilibre utilisée à l'expression de la vitesse de réaction.	124
Figure 35 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.	131
Figure 36 : Représentation schématique de la forme discrétisée des équations du modèle numérique.	136
Figure 37 : Illustration de la méthode de Newton-Raphson en dimension 1 [Desrués 2011].	141
Figure 38 : Influence du pas d'espace sur l'avancement de la réaction d'une déshydratation avec un pas de temps, $dt=30$ s, qui est égal au pas d'enregistrement des données expérimentales : a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.	145
Figure 39 : Influence du pas d'espace sur l'avancement de la réaction d'une hydratation avec un pas de temps, $dt=30$ s, qui est égal au pas d'enregistrement des données expérimentales : a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.	145
Figure 40 : Influence du pas de temps sur l'avancement de la réaction d'une déshydratation avec un nombre d'élément de discrétisation dans l'espace, $m=60$: a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.	146
Figure 41 : Influence du pas de temps sur l'avancement de la réaction d'une hydratation avec un nombre d'élément de discrétisation dans l'espace, $m=60$: a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.	146
Figure 42 : Influence de la constante cinétique pour une réaction d'hydratation sur : a) l'avancement de la réaction ; b) la consommation de vapeur d'eau ; c) la température de l'air.	147
Figure 43 : Influence de la constante cinétique pour une réaction de déshydratation sur : a) l'avancement de la réaction ; b) la consommation de vapeur d'eau ; c) la température de l'air.	147
Figure 44 : Influence du terme de diffusion de matière : a) pour une réaction d'hydratation ; b) pour une réaction de déshydratation.	148
Figure 45 : Influence des modes de transfert thermique ($h=237$ W/K.m ²) pour : a) une réaction d'hydratation ; b) une réaction de déshydratation.	150
Figure 46 : Influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction : a) l'avancement de réaction d'une réaction d'hydratation ; b) l'avancement de réaction d'une réaction de déshydratation ; c) la température du solide pour la dernière cellule de discrétisation pour une réaction d'hydratation ; d) la température du solide pour la dernière cellule de discrétisation pour une réaction de déshydratation ; e) perte de charge durant une réaction d'hydratation ; f) perte de charge durant une réaction de déshydratation.	151
Figure 47 : Représentation schématique du réacteur (côtes en mm).	159
Figure 48 : Vue schématique à l'intérieur du tiroir.	159
Figure 49 : Photos du capteur de déplacement : a) sur la surface du sel au début de la réaction de déshydratation ; b) enfoncé dans le sel à la fin de la réaction de déshydratation.	160
Figure 50 : Emplacement des thermocouples au sein du réacteur. La numérotation utilisée lors de l'enregistrement des valeurs a été conservée.	160

Table des illustrations

Figure 51 : Représentation schématique du calcul de la température corrigé en entrée et en sortie du réacteur.	161
Figure 52 : Représentation schématique du banc de test BTA avec l'emplacement des appareils de mesures.....	164
Figure 53 : Schéma de principe du banc aéraulique MATHER.....	165
Figure 54 : Equilibre thermodynamique de l'alun de potassium.	168
Figure 55 : Avancement de la réaction pour la première série d'essais : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.....	170
Figure 56 : Avancement de la réaction pour la deuxième série d'essais : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.....	170
Figure 57 : Avancement de la réaction pour la première série de tests pour les essais effectués avec un flux d'air ascendant : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.	171
Figure 58 : Avancement de la réaction pour la troisième série de tests effectués sur MATHER : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.	172
Figure 59 : Evolution des températures durant les réactions : a) d'hydratation ; b) de déshydratation ; c) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du réacteur.....	173
Figure 60 : Evolution des températures pour un essai effectué avec un flux d'air ascendant pour les réactions : a) de déshydratation ; b) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du réacteur.....	174
Figure 61 : Efficacité de la réaction pour : a) une hydratation ; b) pour une déshydratation.	175
Figure 62 : Démonstration expérimental de la droite de charge pour : a) une hydratation ; b) une déshydratation.....	176
Figure 63 : Puissance de la réaction.	177
Figure 64 : Evolution de la perte de charge de la première série d'essais : a) en hydratation ; b) en déshydratation.....	178
Figure 65 : Evolution de la perte de charge de la deuxième série de tests : a) en hydratation ; b) en déshydratation.	179
Figure 66 : Avancement de la réaction pour l'essai de mise en solution (h10) et aussi avant et après.	180
Figure 67 : Observation concernant le phénomène de mise en solution : a) évolution de la perte de charge pour certains cycles ; b) observation visuel de la formation d'une couche superficiel plus imperméable.	180
Figure 68 : Equilibre thermodynamique du bromure de strontium.....	182
Figure 69 : Diagramme de phase $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Pascal 1958], [Lahmidi 2005].	182
Figure 70 : Evolution du débit massique pour la deuxième série d'essais: a) en hydratation ; b) en déshydratation.....	184
Figure 71 : Avancement de la réaction en hydratation : a) pour la première série d'essais ; b) pour la deuxième série d'essais ; c) pour la troisième série d'essais ; d) pour la quatrième série s'essais.....	186
Figure 72 : Avancement de la réaction en déshydratation: a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.....	187
Figure 73 : Comparaison croisée de l'avancement des réactions pour différents séries d'essais : a) pour des hydratations ; b) pour des déshydratations.	188
Figure 74 : Influence du débit sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.	188
Figure 75 : Influence de l'humidité absolue sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.	189
Figure 76 : Influence de la température sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.....	189

Table des illustrations

Figure 77 : Comparaison de l'avancement de la réaction pour des essais avec des conditions opératoires dans la zone de mise en solution avec des essais en dehors de cette zone.	190
Figure 78 : Influence combinée de la température et de l'humidité absolue sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation ; c) présentation comparée des essais sur un digramme de Mollier.	191
Figure 79 : Température en entrée et en sortie de réaction en hydratation pour les séries des tests : a) pour la première série avec un débit de 167 kg/h ; b) pour la deuxième série avec 100 kg de réactif ; c) pour la troisième et la quatrième série d'essai avec $T=19^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; d) pour la première hydratation de la troisième série avec $T=24,5^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; e) pour la deuxième hydratation de la troisième série avec $T=19^{\circ}\text{C}$ et $w=2 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; f) pour la troisième hydratation de la troisième série avec $T=30,1^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$	192
Figure 80 : Température en entrée et en sortie de réaction en déshydratation pour les séries des tests : a) pour la première série avec $T=60,5^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; b) pour la première série avec $T=60,5^{\circ}\text{C}$ et $w=0,4 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; c) pour la deuxième série pour la première série avec $T=59,6^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; d) pour la deuxième série pour la première série avec $T=68,2^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; e) pour la troisième série et la quatrième série d'essais avec $T=65^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; f) pour la troisième série d'essais avec $T=67^{\circ}\text{C}$ et $w=18 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; g) pour la troisième série d'essais avec $T=75,3^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; h) pour la troisième série d'essais avec $T=53,8^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; i) pour la quatrième série d'essais avec $T=64,5^{\circ}\text{C}$ et $w=2,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; j) pour la troisième série d'essais avec $T=75,5^{\circ}\text{C}$ et $w=18 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$	194
Figure 81 : Influence du débit d'air sur la température : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.	194
Figure 82 : Front de réaction pour : a) un essai d'hydratation effectué avec 25 kg de bromure de strontium (il s'agit de la quatrième hydratation de la première série de test) ; b) un test d'hydratation effectué avec 100 kg de bromure de strontium (il s'agit de la première hydratation de la deuxième série de test) ; c) un test de déshydratation effectué avec 25 kg de bromure de strontium (il s'agit de la deuxième déshydratation de la quatrième série de test) ; d) un test de déshydratation effectué avec 100 kg de bromure de strontium (il s'agit de la première déshydratation de la deuxième série de test) ; e) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du sel réactif.....	195
Figure 83 : Influence de l'épaisseur du lit réactif sur l'évolution de la température.	196
Figure 84 : Influence de la température en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.....	197
Figure 85 : Influence de l'humidité absolue en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.....	197
Figure 86 : Influence combiné de l'humidité absolue et de la température en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.	197
Figure 87 : Comparaison de l'efficacité de la réaction calculée avec la température et avec l'humidité absolue en tenant compte des incertitudes respectives : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.	198
Figure 88 : Efficacité de la réaction en hydratation calculée sur la température pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	199

Table des illustrations

Figure 89 : Efficacité de la réaction en déshydratation calculée sur la température pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	199
Figure 90 : Démonstration expérimentale de la droite de charge : a) pour la première hydratation de la première série de tests ; b) pour la première déshydratation de la première série de tests.	200
Figure 91 : Equilibre du bromure de strontium avec les positions de l'hystérésis déterminées expérimentalement superposées sur le diagramme de Mollier.	201
Figure 92 : Calcul de la puissance avec les trois méthodes et des incertitudes pour chaque méthode : a) pour la première hydratation de la première série d'essai ; b) pour la sixième déshydratation de la première série de tests.	202
Figure 93 : Puissance de la réaction en hydratation calculée avec un bilan enthalpique sur l'air humide pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	203
Figure 94 : Puissance de la réaction en déshydratation calculée avec un bilan enthalpique sur l'air humide pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	204
Figure 95 : Influence du débit sur la puissance : a) en hydratation ; b) en déshydratation.	204
Figure 96 : Puissance de réaction pour les essais de la cinquième série de tests : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.	205
Figure 97 : Evolution de la perte de charge durant la réaction d'hydratation pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	206
Figure 98 : Evolution de la perte de charge durant la réaction de déshydratation pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.	206
Figure 99 : Evolution : a) de l'épaisseur du lit de sel ; b) de la porosité ; c) de la perméabilité ; d) de la densité énergétique pour les 4 séries d'essais.	208
Figure 100 : Comparaison entre un essai de référence et les essais dont les conditions se situent à l'intérieur de la zone de mise en solution pour : a) l'élévation de température du flux d'air ; b) la puissance dégagée.	210
Figure 101 : Deux hydratations avec des conditions opératoires de mise en solution : a) comparaison de l'avancement de réaction ; b) comparaison de la perte de charge.	210
Figure 102 : Comparaison initiale des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.	220
Figure 103 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour 2 valeurs de la constante cinétique : a et b) avancement de la réaction ; c et d) consommation de vapeur d'eau ; e et f) température de l'air et du solide ; g et h) représentation sur le diagramme de Mollier.	222
Figure 104 : Comparaison finale des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.	224
Figure 105 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des déshydratations de référence (cas numéro 2) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.	226

Table des illustrations

Figure 106 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 3) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	228
Figure 107 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des déshydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 4) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	229
Figure 108 : Différentes conditions opératoires de température et d'humidité absolue pour la validation du modèle sur le diagramme de Mollier.....	230
Figure 109 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 5 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	231
Figure 110 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 6 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge.	232
Figure 111 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 7 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) température de l'air et du solide ; b) perte de charge.	233
Figure 112 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 9 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) consommation de vapeur d'eau.....	234
Figure 113 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 8 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.....	236
Figure 114 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 10 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	237
Figure 115 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 11 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) perte de charge.....	238
Figure 116 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 12 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) l'humidité absolue ; b) la température de l'air et du solide.....	239
Figure 117 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 13 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; b) température de l'air et du solide.....	240
Figure 118 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 14 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	241
Figure 119 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 15 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.....	242
Figure 120 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de l'hydratation effectuée en régime dynamique : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide (cas numéro 16).....	243

Table des illustrations

Figure 121 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de la déshydratation effectuée en régime dynamique : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide (cas numéro 17).	245
Figure 122 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de l'hydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 18) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge ; d) représentation sur le diagramme de Mollier ; e) débit d'air en sortie de réacteur.	247
Figure 123 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de la déshydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 19) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge ; d) représentation sur le diagramme de Mollier.	249
Figure 124 : Signal brut de l'avancement de réaction : a) vue globale ; b) zoom sur une partie de l'essai (Annexe).	279
Figure 125 : Signal brut et signal reconstitué de réaction : a) vue globale ; b) zoom sur une partie de l'essai (Annexe).	280
Figure 126 : Efficacité de la réaction en hydratation calculée sur l'humidité absolue pour les séries des tests (Annexe) : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série (Annexe).	316
Figure 127 : Efficacité de la réaction en déshydratation calculée sur l'humidité absolue pour les séries des tests (Annexe) : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série (Annexe).	316

Table des illustrations

Table des illustrations

Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de certains PCM [Zalba 2003], [Cabeza 2011].	50
Tableau 2 : Données sur les prototypes de stockage par absorption et adsorption.	56
Tableau 3 : Récapitulatif des contraintes imposées par le cadre global du travail de recherche et avantages du stockage par réaction solide/solide-gaz pour faire face à ces contraintes.	58
Tableau 4 : Constantes thermochimiques pour quatre sels [Lahmidi 2005].	67
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des sels testés par PROMES [Stitou 2010].	67
Tableau 6 : Les données disponibles en littérature concernant les différentes réactions.	75
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des travaux effectués sur les réactifs composites.	79
Tableau 8 : Données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant en basse pression [N'Tsoukpoe 2012].	81
Tableau 9 : Avantages et inconvénients des réacteurs séparés et des réacteurs intégrés.	88
Tableau 10 : Classification des principaux réacteurs solide-gaz [Villermaux 1979], [Pardo 2013].	89
Tableau 11 : Données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant à l'air humide.	96
Tableau 12 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique [Schweich 2001].	102
Tableau 13 : Expression des critères des performances à différents échelles du procédé.	107
Tableau 14 : Exemple de comparaison des critères de performances pour différentes architectures de procédé, résultats de simulation issu de [Tanguy 2012].	109
Tableau 15 : Tableau récapitulatif avec les conditions et les inconnus du modèle.	131
Tableau 16 : Tableau récapitulatif avec les équations du modèle.	134
Tableau 17 : Tableau récapitulatif avec les formes discrétisées des équations du modèle.	139
Tableau 18 : Constantes utilisés pour l'étude paramétrique.	144
Tableau 19 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique [Schweich 2001].	148
Tableau 20 : Calcul du nombre de Reynolds, du nombre de Nusselt et du coefficient de transfert thermique (h) pour différents débit d'air et pour différents diamètres des particules.	149
Tableau 21 : Positionnement des thermocouples placés au sein du sel réactif.	161
Tableau 22 : Récapitulatif des appareils de mesure au niveau du réacteur.	161
Tableau 23 : Gamme de fonctionnement du banc BTA.	164
Tableau 24 : Incertitudes des appareils des mesures utilisés au banc BTA.	164
Tableau 25 : Gamme de fonctionnement de MATHER.	166
Tableau 26 : Incertitudes des appareils des mesures utilisés au banc de test MATHER.	166
Tableau 27 : Conditions opératoires des essais effectués sur l'alun de potassium sur MATHER.	169
Tableau 28 : Exemple d'incertitude sur la puissance en hydratation.	178
Tableau 29 : Conditions opératoires de la première série d'essais.	184
Tableau 30 : Conditions opératoires de la deuxième série d'essais.	184
Tableau 31 : Conditions opératoires de la troisième série d'essais.	185
Tableau 32 : Conditions opératoires de la quatrième série d'essais.	185
Tableau 33 : Paramètres de simulation initiaux utilisés pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1).	219
Tableau 34 : Paramètres de simulation finaux utilisés pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1).	223

Table des illustrations

Tableau 35 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des déshydratations de référence (cas numéro 2).	225
Tableau 36 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des hydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 3).	227
Tableau 37 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des déshydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 4).	228
Tableau 38 : Autres conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire.	230
Tableau 39 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 5 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	231
Tableau 40 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 6 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	232
Tableau 41 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 7 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	232
Tableau 42 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 9 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	233
Tableau 43 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 8 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	235
Tableau 44 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 10 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	237
Tableau 45 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 11 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	238
Tableau 46 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 12 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	239
Tableau 47 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 13 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	239
Tableau 48 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 14 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	240
Tableau 49 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 15 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.	241
Tableau 50 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de l'hydratation effectuée en régime dynamique (cas numéro 16).	242
Tableau 51 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de la déshydratation effectuée en régime dynamique (cas numéro 17).	244
Tableau 52 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de l'hydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 18).	246
Tableau 53 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de la déshydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 19).	248
Tableau 54 : Synthèses des constantes utilisées lors des simulations.	254
Tableau 55 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air sec lors d'une hydratation (Annexe).	267
Tableau 56 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air sec lors d'une déshydratation (Annexe).	267
Tableau 57 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air humide lors d'une hydratation (Annexe).	268
Tableau 58 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air humide lors d'une déshydratation (Annexe).	268
Tableau 59 : Exemples des grandeurs du terme $p_g a$ utilisé à l'équation de Darcy (Annexe).	269

Table des illustrations

Tableau 60 : Exemples des grandeurs du terme différentiel de pression par rapport à x utilisé à l'équation de Darcy (Annexe).	269
Tableau 61 : Essais concernant l'homogénéité thermique du flux d'air à 19 °C (Annexe)...	277
Tableau 62 : Essais concernant l'homogénéité thermique du flux d'air à 75 °C (Annexe)...	277
Tableau 63 : Principales données thermodynamiques de l'alun de potassium (Annexe).	294
Tableau 64 : Variation de masse durant les essais de déshydratation d'alun et coefficient stœchiométrique correspondant à chaque variation de masse (Annexe).....	295
Tableau 65 : Variation de masse durant les essais d'hydratation d'alun et coefficient stœchiométrique correspondant à chaque variation de masse (Annexe).....	296
Tableau 66 : Principales données thermodynamiques du bromure de strontium (Annexe)...	308
Tableau 67 : Epaisseur, porosité et perméabilité de la première série d'essais (Annexe).	318
Tableau 68 : Epaisseur, porosité et perméabilité de la deuxième série d'essais (Annexe). ...	318
Tableau 69: Epaisseur, porosité et perméabilité de la troisième série d'essais (Annexe).....	319
Tableau 70: Epaisseur, porosité et perméabilité de la quatrième série d'essais (Annexe).....	319

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
A	Affinité de la réaction	J/mol
c_p	Capacité thermique à pression constante	J/kg·K
C_p	Capacité thermique molaire à pression constante	J/mol·K
c_v	Capacité thermique à volume constante	J/kg·K
C_v	Capacité thermique molaire à volume constante	J/mol·K
cs	Nombre de constituant	s.u.
cst	Constante	s.u.
\bar{d}_p	Diamètre moyen des pores	m
d^0	Diamètre moléculaire	m
d_p	Diamètre de particule	m
D_{dif}	Coefficient de diffusion	m ² /s
D_{Kn}	Diffusivité de Knudsen	m ² /s
E	Energie	J
E_{FS}	Energie fournie par le système de stockage	J
E_{SC}	Energie demandée par le système de chauffage	J
E_a	Energie d'activation	J/mol
$E_{fournie}$	Energie fournie	J
$E_{reaction}$	Energie fournie par la réaction	J
$E_{stockable}$	Energie stockable	J
E_{utile}	Energie utile	J
G	Gaz	s.u.
g	Ordre de la réaction	s.u.
g_a	Accélération de la pesanteur	m/s ²
H	Enthalpie	J

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
h	Enthalpie spécifique	J/kg
h	Enthalpie spécifique molaire	J/mol
h_{cv}	Coefficient d'échange convectif	W/K·m ²
I_0	Coefficient de conductance inertielle	m
K	Constante d'équilibre	s.u.
k	Perméabilité	m ²
K_B	Constante de Boltzmann	1,381·10 ⁻²³ J/K
Kn	Nombre de Knudsen	s.u.
k_{cin}	Constante cinétique	s ⁻¹
k_{cin_arr}	Constante cinétique utilisé à la loi d'Arrhenius	s ⁻¹
$k_{cin_av_er}$	Constante cinétique utilisé à la loi d'Avrami-Erofeev	s ⁻¹
k_{cin_PROMES}	Constante cinétique utilisé à la loi de PROMES	s ⁻¹
k_D^0	Conductance standard de transfert de matière externe	m/s
L	Epaisseur	m
L_{ph}	Chaleur latente de changement de phase	J/kg
l_g	libre parcours moyen du gaz	m
\dot{m}	Débit massique	kg/s
m	Masse	kg
M	Masse molaire	kg/mol
n	Nombre des moles	mol
\dot{n}	Débit molaire	mol/s
Nu	Nombre de Nusselt	s.u.
P	Pression	Pa
P_{eq}	Pression d'équilibre	Pa
Pr	Nombre de Prandtl	s.u.
P_v	Pression partielle de vapeur d'eau	Pa
P_{utile}	Puissance thermique utile	W

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
$P_{\text{électrique consommée}}$	Puissance électrique consommée	W
Q	Energie sous forme chaleur	J
\dot{Q}	Puissance	W
R	Constante des gaz parfaits	8,314 J/K.mol
r	Nombre des réactions indépendantes	s.u.
r_{pt}	Chaleur de réaction en pression et température constants	J/mol _s
Re	Nombre de Reynolds	s.u.
S	Sel, solide	s.u.
Sh	Nombre de sherwood	s.u.
S_{ech_cd}	Surface d'échange conductif entre les grains de solide	m ²
S_{ech_cv}	Surface d'échange convectif entre le solide et l'air	m ²
S_{ech_dif}	Surface à travers laquelle la diffusion de vapeur dans le solide a lieu	m ²
S_p	Section de passage disponible au flux d'air	m ²
S_T	Section totale du réacteur	m ²
s_{su}	Température de Sutherland	K
t	Temps	s
T	Température	K ou °C
T_{eqSG}	Température d'équilibre solide-gaz	K ou °C
U	Energie interne	J
u	Energie interne spécifique	J/kg
\underline{u}	Energie interne spécifique molaire	J/mol
\underline{u}_g	Vitesse quadratique des molécules	m/s
UA_{a-ext}	Coefficient des pertes thermique de l'air avec l'extérieur	J/K.s
UA_{S-ext}	Coefficient des pertes thermique du solide avec l'extérieur	J/K.s
UA_{T-ext}	Coefficient des pertes thermiques avec l'extérieur	J/K.s

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
$UA_{T_{react-ext}}$	Coefficient des pertes thermiques entre la totalité du réacteur et l'extérieur	J/K.s
uv	Vitesse de l'écoulement	m/s
V	Volume	m ³
$V_{considéré}$	Volume	m ³
\dot{V}	Débit volumique	m ³ /s
uv	Vitesse	m/s
v	Volume spécifique molaire	m ³ /mol
vr	Variance	s.u.
w	Humidité absolue	kg _{eau} /kg _{gas}
X	Dégré d'avancement de la réaction soit le taux d'hydratation	s.u.
z	Axe dans l'espace	m
Symboles grecs		
Symbole	Désignation	Unité
γ	Facteur de la réaction sur la pression partielle	s.u.
ΔG_r^0	Energie libre de Gibbs	J/mol _{eau}
Δh_r^0	Enthalpie de réaction	J/mol _{eau}
Δh_r^0	Enthalpie de réaction.	J/kg _{eau}
Δs_r^0	Entropie de réaction	J/K.mol _{eau}
Δt	Pas de temps	s
Δz	Pas d'espace	m
ε	Porosité	s.u.
ζ	degré de consolidation, (en anglais cementation factor)	s.u.
η	Rendement	s.u.

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
θ	Facteur de réaction, 1-X en cas d'hydratation X en cas de déshydratation	s.u.
λ	Conductivité thermique	W/m K
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
μ_c	Potentiel chimique	J/mol
μ_r	Efficacité de réaction	s.u.
ν	Coefficient stœchiométrique	s.u.
ρ	Masse volumique	kg/m ³
τ	Taux de valorisation	s.u.
φ	Nombre de phases	s.u.
φ_{cd}	Flux de chaleur conductif	W/m ²
φ_{cv}	Flux de chaleur convectif	W/m ²

Indices	
Symbole	Désignation
a	Air
ah	Air humide
as	Air sec
ap	Apparente
d	Sel déshydraté
e	Entrée
eff	Effective
eq	Etat d'équilibre
ext	Extérieur
h	Sel hydraté
g	Gaz
i	Entrée du réacteur
max	Maximum

Nomenclature

Symbole	Désignation
<i>min</i>	Minimum
<i>o</i>	Sortie du réacteur
<i>p</i>	Passage
<i>r</i>	Réaction
<i>s</i>	Sortie
<i>react</i>	Réacteur
<i>S</i>	Sel, solide
<i>sd</i>	Sel déshydraté
<i>sh</i>	Sel hydrate
<i>sg</i>	Solide/gaz
<i>T</i>	Total
<i>tank</i>	Réservoir
<i>v</i>	Vapeur d'eau
<i>0</i>	Sel déshydraté
<i>1</i>	Sel hydraté
Exposants	
<i>0</i>	Thermodynamic reference state

Abréviations	
Symbole	Désignation
<i>ATG</i>	Analyse Thermogravimétrique
<i>COP</i>	Coefficient de performance
<i>DEC</i>	Densité énergétique
<i>DSC</i>	Calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry)
<i>ECS</i>	Eau chaude sanitaire
<i>EnR</i>	Energies Renouvelables
<i>GNE</i>	Graphite Naturel Expansé
<i>L_{vap}</i>	Chaleur latente de vaporisation de l'eau

Nomenclature

Symbole	Désignation
<i>PC</i>	Procédé de chauffage
<i>PS</i>	Procédé de stockage
<i>SSC</i>	Système Solaire Combiné
<i>TEP</i>	Tonne d'équivalent pétrole
<i>UE</i>	Union Européenne

Résumé

« Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique ».

Les travaux présentés dans ce manuscrit de doctorat s'inscrivent dans la thématique du stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire thermique pour l'habitat et le tertiaire (eau chaude sanitaire et chauffage). Le stockage thermochimique en air humide est une des solutions les plus prometteuses, en particulier avec un réacteur à lit fixe. Le bromure de strontium et l'alun de potassium ont été sélectionnés comme réactifs pour leurs caractéristiques énergétiques lors de réactions d'hydratation et de déshydratation. L'étude est constituée d'avancées théoriques, de nombreuses expérimentations et d'un modèle numérique détaillé. Une étude thermodynamique a démontré l'existence d'une droite de charge qui relie les conditions d'entrée et de sortie de l'air humide au passage du réactif. Les équations régissant les réactions chimiques, les transferts massiques et thermiques et la conservation de la quantité de mouvement ont été établies et un modèle numérique monodimensionnel couplant ces phénomènes a été développé. Des essais sur différents échantillons des deux sels et pour divers conditions opératoires ont été effectués dans le but de comprendre les phénomènes physico-chimiques ainsi que pour valider l'étude théorique et le modèle numérique.

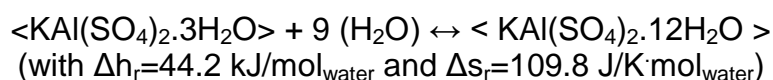
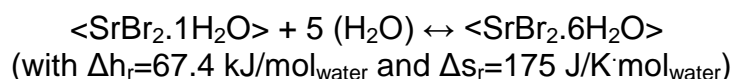
Mots clés : Stockage d'énergie thermique, stockage de chaleur, énergie solaire, stockage inter-saisonnier, stockage longue durée, thermochimie, chimisorption, alun de potassium, bromure de strontium, lit fixe, réacteur solide/gaz, système ouvert, air humide, expérimentation, modélisation.

Abstract

“Seasonal storage of solar energy by thermochemical reactions at atmospheric pressure for household applications”.

This PhD thesis focuses on seasonal solar thermal energy storage for household applications such as production of heat and domestic hot water. Thermochemical storage was chosen for that purpose. The specific solid/gas reactions with water vapor, also called hydration/dehydration reactions, were used with a multi-scale global approach. The level of the reactor was identified as the critical level of that multi-scale approach. As a consequence, the integrated fixed-bed reactor technology in a moist air open loop system was adopted.

A theoretical, experimental and numerical methodology was used for the study where strontium bromide and potassium alum salts were chosen as reactive materials. The corresponding reactions are:



The first salt exhibits very good thermochemical properties. On the other hand, the main advantages of potassium alum are its low cost and the fact that it presents no sanitary risk.

More than 30 cycles with 3 different samples of potassium alum and more than 25 cycles with 4 samples of strontium bromide under various stationary and dynamic operating conditions were carried out in order to understand the phenomena. The main experimental results were the following ones:

- A very good stability and reproducibility of physical and chemical phenomena was observed for both materials.
- A thermal reaction front was also observed.
- A thermal hysteresis for both salts was found.
- Based on that last observation a theoretical equation named charge-discharge line was developed. Experimental results with both salts validate the charge-discharge line theory.
- A correlation between reaction kinetics, temperature rise due to the reaction, power of the reaction and the operating conditions was observed. The criterion for that correlation is the affinity of the reaction. A proportional correlation between affinity and reaction kinetics, temperature rise and power of the reaction was observed.
- Spontaneous hydration and over-hydration reactions do not produce any particular difficulties or problems.

Abstract

- Pressure drop through the reactor and evolution of salts volume were also measured. Experimental energy density was measured in the range of 350 kWh/m³ for strontium bromide and 240 kWh/m³ for the potassium alum.
- In general, strontium bromide is a very good candidate material for seasonal storage, while potassium alum cannot provide satisfying temperature rise and power.

The equations governing those phenomena were also established and used to develop a 1D numerical model with partial differential equations coupling chemical phenomena, mass and thermal transfer phenomena and momentum conservation. Verification, validation and confirmation of this model under a very large range of operating conditions were carried out based on the experimental results of strontium bromide. A total of 19 different test cases were studied in order to validate the numerical model. The effect of humidity, temperature, quantity of reactive material and air flow were studied both for stationary and dynamic conditions. The numerical model was able to provide very satisfying results.

Keywords : Thermal energy storage, solar energy, seasonal storage, long-term storage, thermochemistry, chemisorption, strontium bromide, potassium alum, fixed-bed reactor, packed bed reactor, solid/gas reactor, open mode, moist air, experiments, numerical simulation, numerical model.

« HUMIDITÉ : Cause de toutes les maladies »
GUSTAVE FLAUBERT, Dictionnaire des idées reçues

Prologue

Prologue

[Sommaire du prologue](#)

[Prologue](#)

[Cadre du doctorat](#)

[Contenu du manuscrit de doctorat](#)

Cadre du doctorat

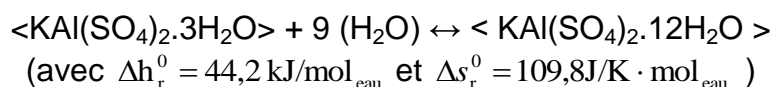
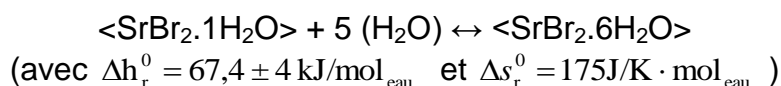
Le travail de doctorat, présenté dans ce document, s'inscrit dans la thématique du stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire dans le but de satisfaire les besoins en chaleur (eau chaude sanitaire et chauffage) dans les domaines de l'habitat et du tertiaire.

L'ensemble de nos travaux, liés à nos choix scientifiques et technologiques, ont été effectués dans cet objectif.

Le mode de stockage de chaleur sélectionné afin d'atteindre ce but est le stockage par réaction solide/solide-gaz. Le choix technologique d'un fonctionnement en air humide a été adopté. Le type de réacteur étudié est le lit fixe et deux réactifs ont été expérimentés. Il s'agit du bromure de strontium et de l'alun de potassium. La méthodologie de l'étude consiste à une approche théorique, expérimentale et numérique.

En résumé, le cadre général de notre travail est composé des éléments suivants :

- Durée du stockage : Stockage inter-saisonnier ;
- Type d'énergie à stocker : Energie solaire ;
- But : Production d'eau chaude sanitaire (ECS) et chauffage ;
- Domaine d'application : Bâtiment (résidentiel et tertiaire) ;
- Méthodologie d'étude : Approche théorique, expérimentale et numérique ;
- Mode de stockage : Stockage par réaction solide/solide-gaz ;
- Fonctionnement technologique : Fonctionnement en air humide ;
- Type de réacteur étudié : Lit fixe ;
- Réactifs étudiés : Bromure de strontium et alun de potassium ;



Contenu du manuscrit de doctorat

Le présent manuscrit de doctorat est composé de six chapitres.

Le premier chapitre : Une étude du contexte énergétique est effectuée pour expliquer l'importance de travailler sur le stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire, pour satisfaire les besoins en chaleur, dans les domaines de l'habitat et du tertiaire. Les contraintes liées au domaine de travail sont également présentées ainsi que les différents modes de stockage de chaleur avec leurs avantages et inconvénients. Le but est de justifier le mode de stockage retenu.

Le deuxième chapitre : Une étude bibliographique approfondie est effectuée sur le stockage par réaction solide/solide-gaz. Cette étude permet d'établir un état de l'art du développement de ce mode de stockage. L'ensemble des choix scientifiques et technologiques, comme les couples réactifs retenus, le fonctionnement en air humide et l'étude d'un réacteur à lit fixe ont été adoptés suite à cette étude.

Le troisième chapitre : Le chapitre en question consiste en une approche théorique des phénomènes mis en jeu lors des réactions étudiées. Les équations régissant ces phénomènes sont établies. La résolution du système d'équation nécessite l'utilisation d'une méthode numérique. La méthode de Newton-Raphson a été choisie. Cette méthode numérique et l'étude paramétrique du modèle sont également présentées au chapitre 3.

Le quatrième chapitre : La présentation des bancs de tests utilisés est effectuée au chapitre 4 ainsi que la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux sur l'alun de potassium et le bromure de strontium.

Le cinquième chapitre : L'avant dernier chapitre traite de la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats numériques. Ce travail conduit à la validation du modèle sur une large gamme de fonctionnement. Une analyse critique des performances et des limites du modèle est également effectuée.

Le sixième chapitre : Les conclusions générales tirées de ce travail de doctorat et les pistes de poursuite de ce travail sont présentées au dernier chapitre du manuscrit.

Chapitre 1. Introduction

Introduction

« En vérité, aux tout premiers temps, naquit Chaos »
Hésiode, Cosmogonie

Sommaire du chapitre 1

Chapitre 1. Introduction

1.1. Contexte énergétique

1.1.1. Consommation énergétique et émissions de CO₂

1.1.1. Les solutions pour la maîtrise des consommations liées au chauffage

1.1.2. Le déphasage entre la ressource solaire et les besoins

1.1.3. Ordre de grandeurs des besoins à satisfaire

1.2. Contraintes liées au domaine d'application

1.3. Mode de stockage de chaleur

1.3.1. Stockage par chaleur sensible

1.3.2. Stockage par chaleur latente

1.3.3. Stockage par réaction

1.3.3.1. Quelques définitions

1.3.3.2. Les réactions physiques

1.3.3.3. Les réactions chimiques

1.4. Conclusions

1.1. Contexte énergétique

L'étude des besoins énergétiques permet d'identifier les domaines et les activités les plus énergivores et les plus responsables en termes d'émissions de gaz à effet de serre. Parmi les alternatives possibles, les énergies renouvelables (EnR), et en particulier l'énergie solaire, apparaissent comme une solution extrêmement intéressante afin de réduire l'impact environnemental des activités humaines. Néanmoins, l'utilisation de l'énergie solaire doit faire face à des contraintes de stockage qui peuvent limiter son utilisation.

1.1.1. Consommation énergétique et émissions de CO₂

Selon les statistiques de la Commission Européenne pour l'année 2011 [Commission 2013], le domaine de l'habitat et du tertiaire représente la plus importante part de la consommation d'énergie finale de l'Union Européenne (U.E.) [Figure 1].

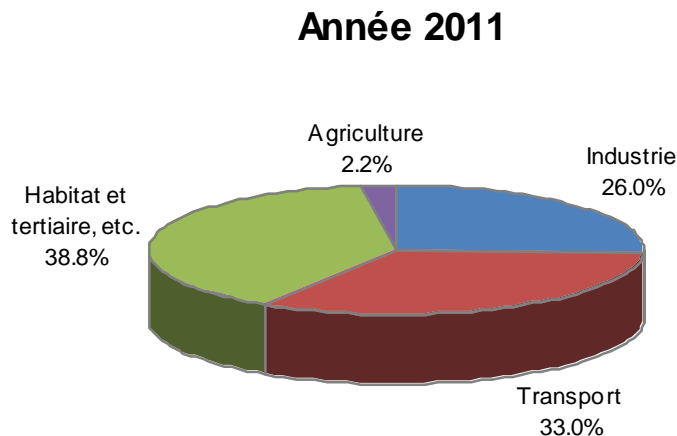


Figure 1 : Consommation d'énergie finale de l'U.E. en 2011 par secteur d'activité [Commission 2013].

L'énergie finale consommée dans le secteur de l'habitat/tertiaire demeure quasi-constante depuis 1990 [Figure 2], même si une légère tendance à la baisse peut être observée.

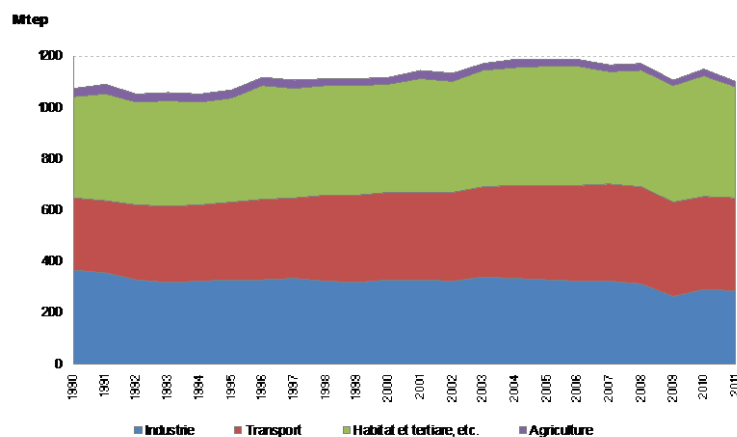


Figure 2 : Evolution de la consommation de l'énergie finale de l'U.E., exprimé en tep, par secteur depuis 1990 [Commission 2013].

En France, l'habitat et le tertiaire représentent 45% de la consommation d'énergie finale nationale. Ce secteur très énergivore est également responsable d'une part conséquente des émissions de CO₂. Toujours dans le cas français, 25% des émissions des gaz à effet de serre du pays proviennent du secteur du bâtiment [ADEME 2012].

Une autre manière d'aborder la question consiste à examiner non plus le secteur économique mais la finalité de la consommation de l'énergie finale. Selon l'étude [Weiss 2008] effectuée à partir des statistiques de l'U.E. [Commission 2008] sur un total de 1170 Mtep (13609 TWh) d'énergie finale consommées par l'U.E. en 2006, la moitié a été utilisée pour produire de la chaleur [Figure 3].

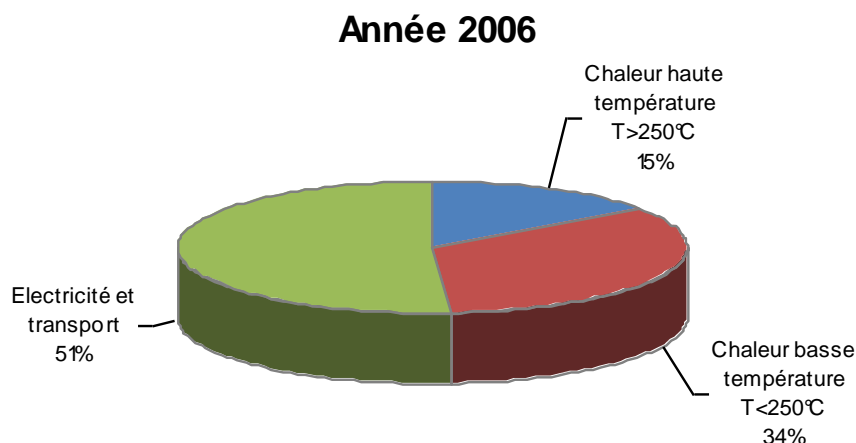


Figure 3 : Utilisation de l'énergie finale consommée en Europe en 2006 [Weiss 2008].

A l'intérieur du poste « chaleur basse température », le secteur résidentiel consomme 60% de l'énergie et l'industrie et les services partagent à parts quasiment égales les 40% restants. Plus particulièrement, la production d'eau chaude sanitaire (ECS) et le chauffage représentaient 313 Mtep (3643 TWh) en 2006 [Weiss 2008].

On observe ainsi la nécessité de travailler sur des alternatives énergétiques permettant de couvrir les besoins en chauffage et en eau chaude sanitaire des bâtiments tertiaires et résidentiels.

Cette nécessité fait d'ailleurs l'objet d'objectifs ambitieux au niveau européen (Le Paquet Energie-Climat de 2008) et, en déclinaison, au niveau français (Grenelle Environnement, Conférence Environnementale, RT, débat national sur la transition énergétique ...).

1.1.1. Les solutions pour la maîtrise des consommations liées au chauffage

Le mot d'ordre « Sobriété-Efficacité-Renouvelable » est l'élément central concernant la maîtrise des consommations et en particulier celles liées au chauffage.

En résumant, la sobriété et l'efficacité consistent à consommer moins d'énergie qu'aujourd'hui et surtout à consommer cette énergie de manière plus intelligente,

plus rationnelle et seulement quand c'est vraiment nécessaire. Ceci implique principalement l'amélioration de l'isolation des bâtiments et des systèmes de régulation des systèmes de chauffage. Une fois la demande réduite, des alternatives énergétiques doivent être mises en place.

Ces alternatives énergétiques passent par les énergies renouvelables. Les formes d'énergies renouvelables qui produisent directement de la chaleur sont les mieux adaptées pour répondre aux besoins de chauffage du bâtiment. Le bois, la pompe à chaleur (PAC) et le solaire thermique sont les trois principales solutions.

De premier abord, le bois est un très bon candidat. Mais l'inconvénient du bois est la limitation objective de cette ressource. La PAC de son côté présente l'inconvénient de fournir des rendements en énergie primaire décevants si l'on prend en compte les rendements des centrales électriques thermiques et nucléaires.

Le solaire thermique, en revanche, présente l'avantage de pouvoir fournir des niveaux de température en adéquation avec les besoins de chauffage. Le rendement des capteurs thermiques est également très bon, 60% en moyenne et jusqu'à 80% à basse température. De plus, le stockage de la chaleur solaire sur des périodes de temps courte (de l'ordre de la journée) est aisé, en particulier grâce à des réservoirs d'eau.

Néanmoins, le solaire thermique présente un inconvénient majeur, résidant dans sa nature intermittente à l'échelle saisonnière.

1.1.2. Le déphasage entre la ressource solaire et les besoins

La nature intermittente du solaire thermique engendre principalement deux problèmes. Il s'agit tout d'abord des surchauffes estivales des panneaux thermiques et surtout un déficit de ressource en hiver, précisément au moment de l'année où les besoins en chauffage sont les plus importants. L'exemple d'une maison individuelle munie de capteurs solaires thermiques met en évidence ce phénomène [Figure 4].

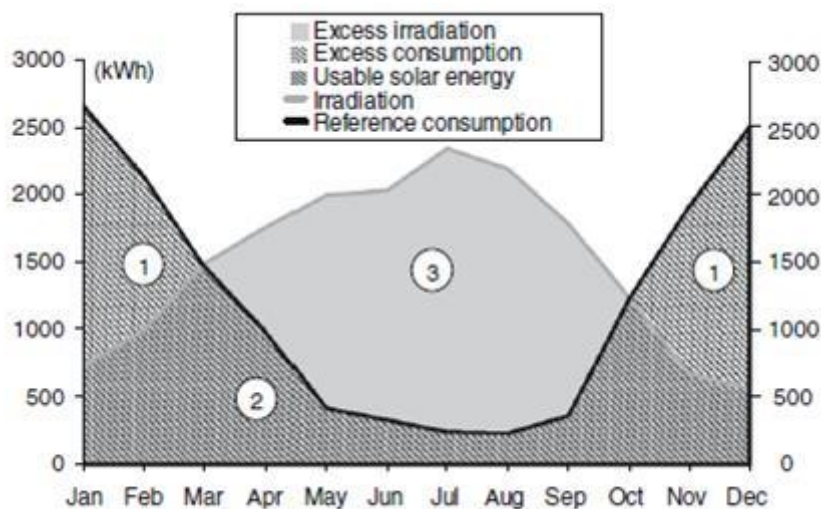


Figure 4 : Décalage saisonnier entre l'irradiation solaire et la demande de chaleur pour un exemple de bâtiment [Letz 2009].

Le graphe ci-dessus montre que si la surface de captation solaire est suffisante, le surplus solaire estival pourrait être suffisant pour couvrir les besoins de chauffage hivernaux. Cela implique une capacité à stocker l'énergie thermique sur de longues durées avec une efficacité convenable, avec un système de stockage occasionnant très peu de pertes thermiques.

C'est dans ce contexte que se positionne le stockage inter-saisonnier : valoriser l'énergie solaire excédentaire en période estivale pour l'utiliser en période hivernale lorsque les besoins sont importants et la ressource faible.

1.1.3. Ordre de grandeurs des besoins à satisfaire

Pour dimensionner un système de stockage inter-saisonnier, il convient d'évaluer le complément d'énergie nécessaire pour compléter l'apport solaire direct et ainsi couvrir la totalité des besoins de chauffage, ou de façon moins exigeante, augmenter le taux de couverture solaire jusque des valeurs très significatives de l'ordre de 80%. Le taux de couverture solaire est défini comme le rapport entre les besoins couverts par l'énergie solaire et la totalité des besoins en chauffage et/ou ECS.

Le dimensionnement du stockage consiste à déterminer la quantité d'énergie à stocker mais également les puissances nécessaires, et les niveaux de températures.

Les caractéristiques du système de stockage inter-saisonnier dépendent principalement des paramètres suivants :

- La nature des besoins à satisfaire.
Les besoins à satisfaire sont le chauffage et/ou la production d'ECS. La différence entre ces deux besoins tient dans la quantité d'énergie à stocker, sa fluctuation dans le temps et surtout le niveau de température à atteindre
- L'objectif en terme de taux de couverture des besoins.
La quantité d'énergie à stocker est différente selon le taux de couverture solaire visé, par exemple 70% ou 100%.
- La conception du bâtiment.
L'isolation du bâtiment est responsable de ses besoins énergétiques pour le chauffage.
- La position géographique du bâtiment.
Le rayonnement solaire ainsi que la consommation d'un bâtiment dépendent fortement du climat et de l'emplacement géographique.
- Le système de chauffage du bâtiment.
Les types d'émetteurs de chauffage (plancher chauffants, radiateurs standards ou basse température) ont un impact significatif sur la température de distribution du chauffage et donc la température souhaitée pour la restitution du stockage.
- Les habitudes des occupants du bâtiment.
Les habitudes des occupants et la notion relative du confort thermique influencent la quantité d'énergie consommée en chauffage et en ECS.

- La surface de captation solaire

Le dimensionnement minimal des capteurs solaires est celui qui permet un excédent solaire estival correspondant au déficit solaire hivernal en tenant compte de l'efficacité du stockage. Au-delà de cette surface minimale, l'augmentation de la surface de captation permet de réduire la capacité du stockage.

Des analyses très détaillées tenant compte de tous ces paramètres peuvent être effectuées afin de répondre aux interrogations formulées précédemment. Des études spécifiques ont été menées sur ce thème [Tanguy 2009], [Tanguy 2010], [Tanguy 2011a], [Hongois 2010], [Hennaut 2011b] : elles traitent majoritairement du cas des maisons individuelles et fournissent des ordres de grandeurs des exigences qui doivent être assurées par un stockage inter-saisonnier.

En se basant sur ces travaux, un système de stockage doit être capable de fournir de quelques milliers de kWh jusqu'à quelques dizaines de milliers de kWh en fonction des hypothèses considérées sur la nature du bâtiment et sa localisation géographique. Typiquement les besoins en chauffage peuvent varier de 1000 à 15000 kWh/an et les besoins en ECS sont de l'ordre de 3000 kWh/an pour une famille de quatre personnes. En ce qui concerne les puissances à restituer durant la période hivernale, il s'agit typiquement de quelques kW, typiquement de 1 à 8 kW. Répondre au besoin de chauffage par l'intermédiaire d'un plancher chauffant est favorable pour le stockage car le niveau de température est alors autour de 30-35°C.

Ces ordres de grandeur définissent les objectifs à atteindre, cependant l'environnement impose d'autres types de contraintes.

1.2. *Contraintes liées au domaine d'application*

La cible du secteur résidentiel et tertiaire implique un certain nombre de contraintes de nature assez différentes.

Une des contraintes importantes est d'ordre sanitaire et environnemental : aucun risque ne doit être généré par le fonctionnement du système que ce soit pour la vie humaine ou pour l'environnement.

Par ailleurs, un niveau minimum de maintenance technique est exigé afin de minimiser le coût d'entretien et la pénibilité pour l'utilisateur. Ceci signifie que les problématiques de stabilité et de durabilité du système dans le temps sont importantes.

De la même manière, la compacité du système est également un facteur majeur pour l'acceptabilité du procédé.

En récapitulant les contraintes à respecter, imposées par le cadre global du domaine d'application, sont les suivantes :

- Niveau de température en adéquation avec les besoins à satisfaire ;
- Toxicité sanitaire et environnementale négligeable ;
- Faible coût ;
- Besoin de maintenance minimal ;
- Durabilité dans le temps ;
- Compacité du système ;
- Niveau de pertes thermique minimum ;

Les choix scientifiques et technologiques retenus dans ce travail de doctorat ont été conditionnés par le respect des contraintes mentionnées ci-dessus.

1.3. Mode de stockage de chaleur

Le mode de stockage de chaleur sélectionné est un point crucial pour répondre aux objectifs synthétisés précédemment. L'étude [Pinel 2011] fournit un aperçu détaillé et complet de toutes les méthodes de stockage inter-saisonnier possibles. Ce paragraphe présente brièvement les trois méthodes de stockage de chaleur connus aujourd'hui. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode sont présentés afin de pouvoir conclure sur le mode à adopter.

1.3.1. Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible est le mode le plus simple et le plus répandu. Le principe du stockage sensible repose sur l'augmentation de la température d'un matériau, suivant la loi :

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Les principaux paramètres sont la nature du matériau (sa capacité thermique, sa conductivité thermique, sa diffusivité), la température d'exploitation, la stabilité et le coût [Gil 2010].

Le stockage par chaleur sensible peut être réalisé par un média solide ou liquide [Gil 2010]. L'eau est souvent utilisée pour ce genre de stockage puisqu'elle possède une capacité thermique extrêmement élevée ($4,18 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$). L'eau présente l'avantage d'être peu chère, non-toxique et les technologies à mettre en œuvre pour un procédé à eau sont bien connues [Mehling 2008], [N'Tsoukpoe 2009]. De plus, il y a un retour d'expérience important et intéressant de projets de stockage d'énergie solaire pour le domaine du bâtiment [Ochs 2009].

Néanmoins, la densité énergétique de l'eau est d'environ 50 kWh/m^3 , pour un ΔT de 40°C . Cette faible densité énergétique impose des volumes de stockage significatifs (plusieurs dizaines de m^3) pour répondre à l'objectif de stockage inter-saisonnier. De plus, il s'agit d'une solution peu adaptée pour le stockage à longue durée en raison de pertes thermiques inhérentes au stockage à haute température.

1.3.2. Stockage par chaleur latente

Il s'agit d'un procédé mettant en jeu la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par un matériau lors d'un changement de phase. L'énergie thermique peut être stockée suivant une ligne isotherme avec des matériaux à changement de phase [Mehling 2008]. Le changement d'état isotherme est représenté sur la figure suivante.

Chapitre 1

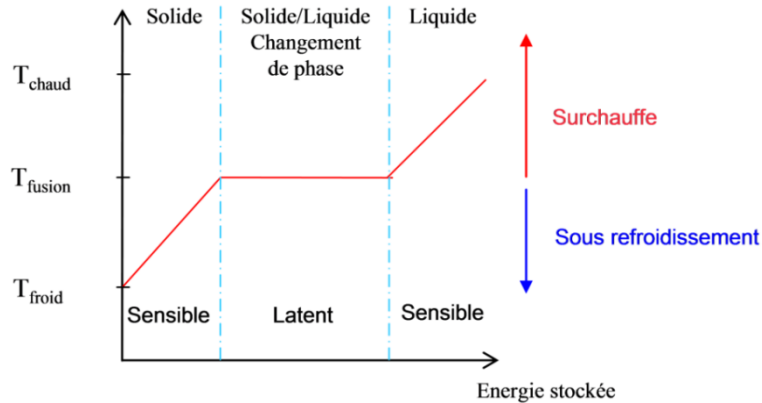


Figure 5 : Profil de changement de phase pour le stockage par chaleur latente (solide/liquide).

L'énergie stockée par le changement de phase suit la loi suivante :

$$\Delta H_{1,2} = m \times L_{ph} ;$$

Avec m la masse et L_{ph} la chaleur latente de changement de phase.

Les matériaux utilisés sont appelés matériaux à changement de phase (MCP) ou « phase change materials » (PCM) en anglais. La majorité des procédés utilisent des transitions solide-liquide car les densités de ces deux phases sont comparables contrairement au changement de phase liquide-vapeur. Il existe un éventail très large de PCM disponibles et assez bien connus [Zalba 2003], [Cabeza 2011]. Le [Tableau 1] présente des caractéristiques physico-chimiques de certains PCM.

Matériau	Température de fusion (°C)	Chaleur latente de changement de phase (kJ/kg)	Conductivité thermique (W/m·K)	Masse volumique (kg/m³)
Polyglycol E400	8	99,6	0,187 (liquide)	1125 (liquide, 25°C) 1228 (solide, 3°C)
Acide Caprylique	16	148,5	0,149 (liquide)	901 (liquide, 30°C) 981 (solide, 13°C)
Paraffine C ₁₃ -C ₂₄	22-24	189	0,21 (solide)	0,76 (liquide, 70°C) 0,9 (solide 20°C)
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32	254	0,554 (solide)	1485 (solide)
Mélange de : 61.5% Mg(NO ₃) ₂ + 38.5% NH ₄ NO ₃	52	125,5	0,494 (à 65°C) 0,515 (à 88°C)	1515 (à 65°C) 1596 (à 88°C)
Biphenyl	71	119,2	-	991 (liquide, 73°C) 991 (solide, 73°C)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89	162,8	0,490 (liquide, 95°C) 0,611 (solide 37°C)	1550 (liquide, 94°C) 1636 (solide, 25°C)
Erythritol	120	340	0,733	1480

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de certains PCM [Zalba 2003], [Cabeza 2011].

Les procédés par PCM présentent une meilleure densité énergétique que l'eau, de l'ordre de 100 kWh/m^3 . De plus, la gamme de température du changement de phase est très large en fonction de la nature des matériaux. Pour les contraintes sanitaires et environnementales, certains PCM ne posent aucun problème, alors que l'utilisation peut s'avérer risquée pour d'autres. La maturité des stockages par PCM a largement évolué, notamment grâce à la réalisation de plusieurs projets de recherche et développement [Cabeza 2011]. Cependant, il reste certains problèmes à résoudre notamment la stabilité du matériau dans le temps après un certain nombre de cycles et la question des pertes thermiques. Par ailleurs, dans le cadre de ces travaux, alors que les capteurs solaires thermiques fonctionnent dans une large plage de température (typiquement 30 à 90°C), les PCM, en dehors de la phase de changement de phase, présentent des chaleurs spécifiques plus faibles que l'eau [Figure 6]. En conséquence, sur une plage 30 à 90°C , leur intérêt est faible.

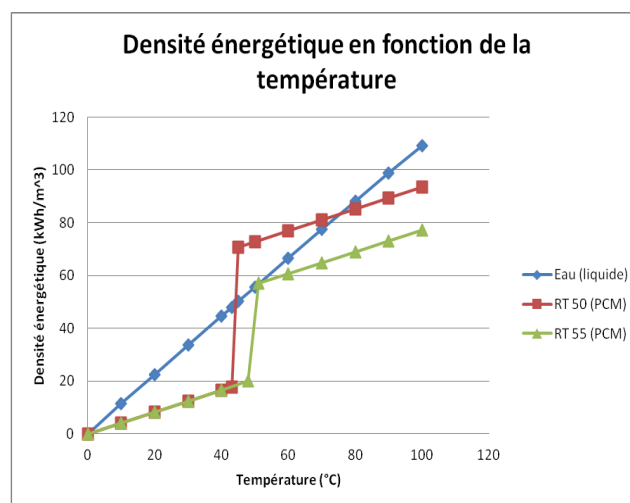


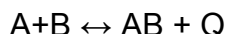
Figure 6 : Densité énergétique en fonction de la température pour l'eau liquide, le PCM RT 50 et le PCM RT 55.

De plus, certains PCM inorganiques présentent le phénomène de surfusion (subcooling), c'est-à-dire bien que la température soit inférieure au point de solidification, le matériau demeure en phase liquide. Le PCM se solidifie à une température inférieure à la température de solidification. Ce phénomène peut être évité avec l'ajout d'agents nucléants. Ce phénomène de surfusion est parfois utilisé pour le stockage à longue durée. Le PCM est ainsi stocké à des températures supérieures à la température de fusion.

1.3.3. Stockage par réaction

Le stockage de chaleur par réaction peut être qualifié de « 3^{ème} voie du stockage de chaleur ». Selon les chercheurs, la terminologie utilisée pour ce mode de stockage peut être assez différente (thermochimie, chimisorption, physisorption, sorption, ...). Ce mode de stockage sera nommé stockage par réaction dans ce mémoire.

Indépendamment des composants du système et de la nature des phénomènes physiques et/ou chimiques mis en jeu lors de la réaction, le stockage par réaction peut schématiquement se décrire de la manière suivante :



La phase de décomposition-dissociation (de AB) est endothermique, elle nécessite une quantité de chaleur (Q) et cette étape est appelée étape de chargement-régénération. La phase de formation-restitution (A+B) est exothermique, elle dégage une quantité de chaleur (Q) et elle est intitulée phase de déchargement-restitution-synthèse. Il est indispensable que ce type de réaction soit complètement renversable.

Dans le cadre d'applications solaires inter-saisonnières, la quantité de chaleur (Q) nécessaire à la dissociation du produit est apportée par l'énergie solaire en période estivale. Cela correspond à la quantité d'énergie stockée. En période hivernale, la quantité de chaleur dégagée par la réaction exothermique (Q) est utilisée pour satisfaire les besoins souhaités.

Les produits A et B peuvent être stockés séparément et, tant qu'ils ne sont pas mis en contact, aucune réaction ne peut avoir lieu. L'énergie est donc stockée « indéfiniment » avec des pertes négligeables puisque l'énergie est stockée sous forme chimique. Ceci est un des avantages majeurs de cette méthode de stockage. L'autre avantage significatif du stockage par réaction est une densité énergétique plus importante que le stockage par chaleur sensible ou latente.

Dans la littérature, il existe un éventail très large de réactions possibles [Wongsuwan 2001], [Kato 2009], [N'Tsoukpoe 2009], [Cot-Gores 2012] pour une gamme d'applications tout aussi large. Des réactions organiques ou inorganiques, des réactions avec de l'hydrogène, des métaux, de l'eau, de l'ammoniac, des zéolites sont, entre autres, proposées. Un critère déterminant pour la sélection d'une réaction est la gamme de température de l'application visée. Pour cette raison, cette étude se focalisera uniquement sur les réactifs dont la gamme de température est en phase avec les applications de production d'eau chaude sanitaire et de chauffage pour les bâtiments. Une présentation plus détaillée des systèmes de stockage par réaction pour les applications concernées est effectuée par la suite.

Plusieurs critères sont proposés pour classifier les réactions. Une classification proposée par [Barrow 1976] et [N'Tsoukpoe 2009] selon la nature physique ou chimique des phénomènes est adoptée par la suite.

Il existe un autre critère pour différencier ce type de réaction. Il s'agit du degré de liberté, autrement appelé variance (définie au paragraphe suivant, 1.3.3.1). Cette classification est notamment proposée par [Wongsuwan 2001]. Ce critère nous semble également intéressant et sera également utilisé par la suite.

1.3.3.1. Quelques définitions

Un certain nombre de définitions utilisées tout au long de ce chapitre et du manuscrit sont données ici.

La variance

La variance (vr) ou règle de Gibbs est calculée selon la relation suivante.

$$v_r = c_s + 2 - \phi - r.$$

Avec, c_s le nombre de constituants, ϕ le nombre de phases et r le nombre des réactions indépendantes.

La variance donne le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre, qui peut également être énoncé par le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

Un gaz porteur

Le gaz porteur est un gaz qui joue le rôle de caloporteur et/ou de transport de matière pour la réaction.

Système fermé et système ouvert

Dans le cas d'un système fermé le réactif circule en boucle dans le système et il ne sort pas du système. Au contraire en système ouvert le réactif sort du système et une nouvelle quantité de réactif remplace l'ancienne.

1.3.3.2. Les réactions physiques

Cette catégorie englobe les phénomènes d'absorption et d'adsorption. L'absorption concerne la réaction d'un gaz avec un liquide, et l'adsorption se rapporte à un gaz avec un solide. L'eau et l'ammoniac sont les gaz réactifs les plus employés. L'utilisation d'ammoniac est exclue car la toxicité du produit n'est pas compatible avec les quantités très importantes de réactif qui seraient nécessaires pour nos applications. En revanche l'eau permet de respecter les contraintes sanitaires et environnementales imposées par le cadre générale du travail (cf. paragraphe 1.2).

Ce sont des forces de van der Waals qui sont en jeu lors de ce type de phénomène [Atkins 1994]. Il s'agit d'une attraction électrostatique entre deux éléments, et non pas d'une liaison chimique au sens propre du terme. De plus, cette attraction ne modifie pas la structure cristalline du solide lors de la réaction [Galwey 1999], [Galwey 2000]. Pour cette raison la chaleur de réaction et par conséquent la densité énergétique sont, de manière générale, inférieures à celles mises en jeu lors des phénomènes de nature chimique.

Ces phénomènes sont bivariants quand ils ont lieu sans gaz porteur et tri-variant en présence d'un gaz porteur.

D'un point de mise en application les systèmes d'ad- et absorption fonctionnent en cycle fermé ou ouvert.

Chapitre 1

En guise d'illustration d'un cycle d'ad- ou d'absorption, considérons un système d'absorption d'une solution aqueuse de bromure de lithium (LiBr) fonctionnant en système fermé, en basse pression, sans gaz porteur. Cet exemple est issu du doctorat de [N'Tsoukpoe 2012]. Le schéma de principe du système et le diagramme thermodynamique sont respectivement donnés en [Figure 7] et [Figure 8].

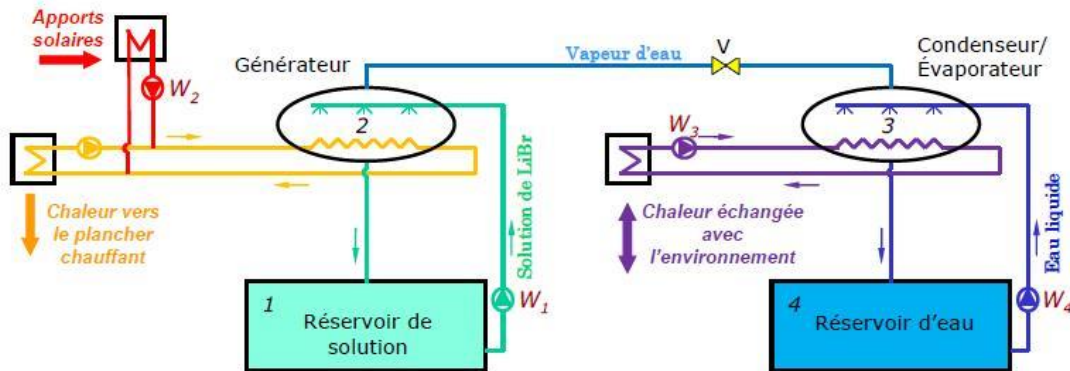


Figure 7 : Schéma de principe d'un système de stockage par absorption [N'Tsoukpoe 2012].

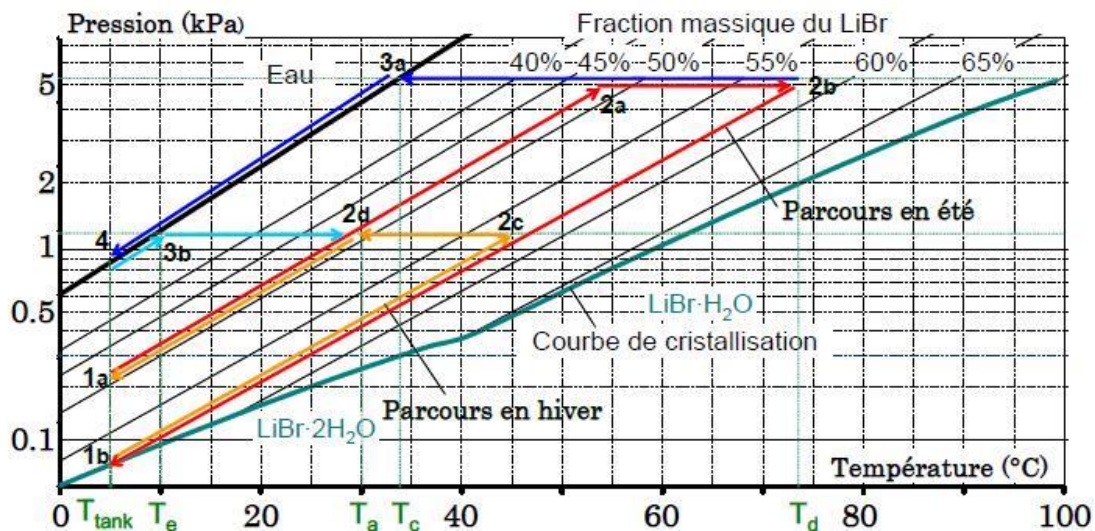


Figure 8 : Cycle thermodynamique du procédé de stockage par absorption sur le diagramme de Dühring de la solution LiBr-eau [N'Tsoukpoe 2012].

Au début de la période estivale, la solution est faiblement concentrée et à la température T_{tank} (point 1a). Quand l'apport d'énergie solaire est suffisant la solution est transférée du réservoir de solution au générateur à l'aide de la pompe (W_1). La solution est chauffée par l'énergie solaire et par conséquent elle monte en pression jusqu'à atteindre la température d'équilibre (point 2a). La phase de désorption peut alors démarrer. Ainsi, la solution se concentre (point 2b) en libérant de la vapeur qui est condensée au condenseur (point 3a). L'eau condensée est stockée dans le réservoir d'eau. La solution et l'eau circulent mais avec des débits faibles devant les quantités d'eau et de solution stockées et par conséquent il est supposé que la solution et l'eau refroidissent à T_{tank} (point 4 et 1b).

Au cours de la période hivernale, l'eau du réservoir s'évapore au niveau de l'évaporateur grâce à une source de chaleur extérieure à T_e (point 3b) et cette vapeur d'eau est absorbée par la solution. Ceci provoque le dégagement de chaleur par la

Chapitre 1

réaction exothermique à pression constante ($2c \rightarrow 2d$). La chaleur de la réaction est récupérée par un fluide caloporteur pour être utilisée.

Les réactifs les plus utilisés sont des solutions aqueuses de NaOH, LiCl, CaCl_2 , LiBr. L'utilisation de l'eau est préférée par rapport à d'autres réactifs (comme par exemple l'ammoniac) pour des raisons sanitaires.

Pour les systèmes à adsorption le fonctionnement est similaire à la différence que sur le diagramme thermodynamique la concentration de la solution est appelé taux de charge du solide ou taux d'hydratation du solide (water uptake).

Les systèmes à adsorption peuvent également fonctionner en système ouvert à pression atmosphérique. Dans ce cas, au niveau du diagramme thermodynamique la pression est remplacée par la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Le principe d'un tel fonctionnement est présenté à la [Figure 9].

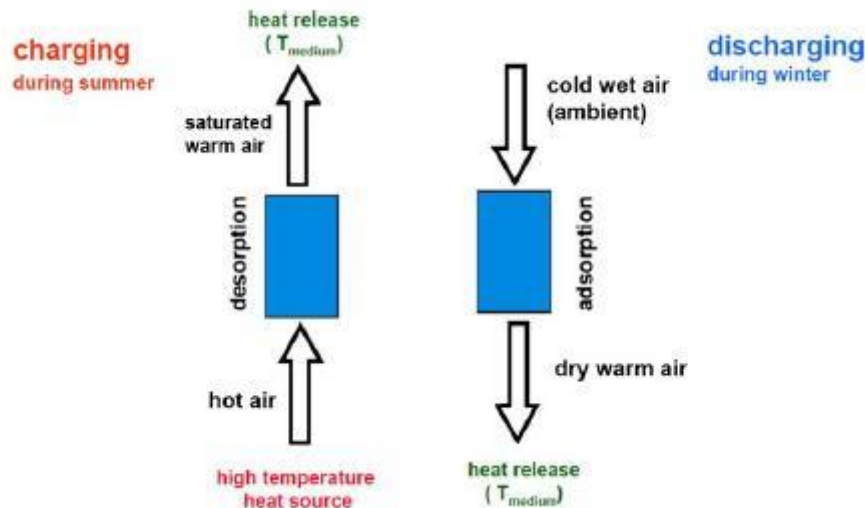


Figure 9 : Fonctionnement schématique d'un système d'adsorption en air humide [Kerskes 2006].

En période estivale, l'air ambiant est chauffé à l'aide de l'énergie solaire. Cet air, relativement sec, est véhiculé à travers le solide et provoque une réaction endothermique ainsi qu'une libération de vapeur d'eau et par conséquent une diminution du taux de charge du solide. En période hivernale, l'air relativement humide est véhiculé à travers le matériau solide. La vapeur d'eau est adsorbée par le solide et provoque la réaction exothermique. L'air véhiculant la vapeur d'eau joue également le rôle de caloporteur puisqu'il se réchauffe. Cet air réchauffé est ensuite valorisé.

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués avec ce type de systèmes dans le but d'effectuer du stockage solaire inter-saisonnier afin de produire de l'ECS et du chauffage. Un état de l'art détaillé de ces travaux est donné par [N'Tsoukpoe 2012], [Cot-Gores 2012], [Tatsidjoudoung 2013], [Xu 2013], [Yu 2013]. Les densités énergétiques de tels systèmes varient de 50 à 250 kWh/m³.

Le tableau suivant présente les données principales concernant les projets de stockage par absorption. Les données sur le stockage par adsorption sont présentées au chapitre suivant (paragraphe 2.2.3 et 2.3.3) consacré au stockage

Chapitre 1

thermochimique. En effet, bien qu'il y ait des différences physico-chimiques sur le déroulement des phénomènes entre une adsorption et une chimisorption, l'utilisation d'un solide dans les deux cas fait qu'il y a un point commun fort dans les applications.

Concept	Matériau	Conditions de fonctionnement	Niveau de puissance	Densité énergétique	Capacité de stockage	Autres informations	Références
Absorption fermée	NaOH-H ₂ O	Charge : 100-150°C Décharge : 40-65°C	Charge : 1 kW à 95°C Décharge : 1 kW à 70°C	Matériau : 250 kWh/m ³ Prototype : 5 kWh/m ³	8,9 kWh	Temps de décharge : 8,9 h	EMPA [Weber 2008], [Weber 2010], [Bales 2008]
Absorption fermée	LiCl-H ₂ O	Charge : 46-87°C Décharge : 30°C	Charge : 1 kW à 87°C Décharge : 8 kW à 30°C	Matériau : 253 kWh/m ³ Prototype : 85 kWh/m ³	35 kWh	Temps de décharge : 4,4 h	SERC [Bales 2005], [Bales 2008]
Absorption fermée	CaCl ₂ -H ₂ O	Charge : 70-80 °C Décharge : 21 °C	-	Prototype : 116 kWh/m ³ (données issues de simulation)	-	-	LOCIE [Liu 2010], [Le Pierrès 2011]
Absorption fermée	LiBr-H ₂ O	Charge : 75-90 °C Décharge : 30-38 °C	Charge : 2-5 kW à 75-90°C	Matériau : 251 kWh/m ³	8 kWh	Temps de décharge : 8 h	LOCIE [N'Tsoukpoe 2009]
Absorption fermée	CaCl ₂ -H ₂ O	-	-	Prototype : 381 kWh/m ³	-	-	[Bales 2008]

Tableau 2 : Données sur les prototypes de stockage par absorption et adsorption.

1.3.3.3. Les réactions chimiques

Cette catégorie contient des phénomènes de nature chimique. Tous types des réactifs (solides, liquides, gaz) peuvent être utilisés et il y a de nombreuses réactions possibles. Il s'agit de réaction très exothermique sur une gamme de température très large [Wongsuwan 2001], [Kato 2009], [N'Tsoukpoe 2009], [Cot-Gores 2012]. La littérature propose diverses réactions dont la gamme de températures est en phase avec les applications concernées par ce travail de recherche, en particulier, des réactions avec de la vapeur d'eau ou de la vapeur d'ammoniac. Comme précédemment l'utilisation de l'ammoniac est exclue car la toxicité du produit n'est pas compatible avec les quantités très importantes de réactif qui seraient nécessaires pour nos applications. Au contraire, la possibilité de travailler avec la

vapeur d'eau constitue un avantage important pour faire face aux contraintes sanitaires et environnementales du cadre global de l'étude (cf. paragraphe 1.2).

Ces phénomènes sont appelés chimisorption ou bien réaction solide/solide-gaz. Le phénomène de chimisorption est le résultat des liaisons covalentes [Atkins 1994], [Galwey 1999]. La liaison covalente est créée par un partage d'électrons entre deux éléments. La structure cristalline du solide est modifiée après la réaction à cause de la rupture d'une liaison covalente [Galwey 1999], [Galwey 2000]. Pour cette raison, les chaleurs de réaction et donc les densités énergétiques mises en jeu lors des phénomènes de chimisorption sont en général beaucoup plus importantes que lors des phénomènes d'ad/absorption. Les densités énergétiques des réactions solide/solide-gaz varient de 250 kWh/m³ à 800 kWh/m³ [N'Tsoukpoe 2012].

Les réactions chimiques peuvent avoir lieu en absence de gaz porteur avec une circulation libre de réactif gazeux ou en présence d'un gaz porteur. Des gaz comme l'azote, l'air et d'autres gaz neutres peuvent jouer le rôle de gaz porteur. Les chimisorptions sont monovariantes quand elles ont lieu sans gaz porteur et bivariantes en présence d'un gaz porteur.

Les fortes densités énergétiques et la possibilité d'utiliser la vapeur d'eau comme réactif font que le stockage de chaleur par réaction solide/solide-gaz semble la solution la plus intéressante par rapport à tous les autres modes de stockage de chaleur inter-saisonnier. Pour cette raison, une analyse plus exhaustive du fonctionnement et des caractéristiques des systèmes solide/solide-gaz sera effectuée au chapitre suivant.

Par la suite, les termes chimisorption, réaction solide/solide-gaz et thermochimie seront utilisés indifféremment pour désigner ce mode de stockage.

1.4. Conclusions

Ce chapitre a permis de situer le contexte global du travail de recherche concerné par ce manuscrit.

En synthèse, nous présenterons simplement les contraintes imposées par le cadre globale du domaine d'application et les avantages du stockage par chimisorption afin de surmonter ces contraintes.

Contraintes	Avantages du stockage par chimisorption
<ul style="list-style-type: none">• Niveau de température en adéquation avec les besoins à satisfaire ;• Contrainte sanitaire ;• Contrainte environnementale ;• Compacité du système ;• Niveau de pertes thermique minimum ;• Faible coût ;• Niveau de maintenance minimum ;• Durabilité dans le temps ;	<ul style="list-style-type: none">• Cf. chapitre 2 ;• Utilisation de la vapeur d'eau comme gaz réactif ;• Possible utilisation de l'air ambiant comme gaz porteur ;• Densité énergétique la plus importante possible ;• Technique avec un niveau de pertes thermiques minimales et aussi sans pertes thermiques durant la phase de stockage ;• Cf. Chapitre 2 ;

Tableau 3 : Récapitulatif des contraintes imposées par le cadre global du travail de recherche et avantages du stockage par réaction solide/solide-gaz pour faire face à ces contraintes.

**Chapitre 2. Etat de l'art du stockage par voie
thermochimique**

Etat de l'art du stockage par voie thermochimique

« Nani gigantum humeris insidentes »
« Des nains sur des épaules de géants »
Bernard de Chartres, 12ème siècle

Sommaire du chapitre 2

Chapitre 2. Etat de l'art du stockage par voie thermochimique

2.1. Introduction

2.2. Fonctionnement historique en basse pression

2.2.1. La thermodynamique d'un système en basse pression

2.2.2. Le matériau réactif

2.2.2.1. Les couples réactifs

2.2.2.2. Les composites réactifs

2.2.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en basse pression

2.2.4. Les limites du fonctionnement en basse pression

2.3. Fonctionnement en air humide

2.3.1. Thermodynamique

2.3.2. Les réacteurs

2.3.2.1. Typologie de réacteur : séparés ou intégrés

2.3.2.2. Les différents réacteurs solide/gaz

2.3.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en air humide

2.3.4. Les phénomènes de transfert

2.3.4.1. Transfert massique

2.3.4.2. Transfert thermiques

2.3.5. Les limites du fonctionnement en air humide

2.4. Intégration du système de stockage au procédé global

2.5. Conclusions et choix

2.1. Introduction

Au cours de cette étude bibliographique seront présentés les aspects scientifiques et technologiques du stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire thermique par réaction solide/solide-gaz pour les applications basse température.

Un des objectifs est d'étudier les différents choix technologiques possibles pour établir un procédé de stockage par thermochimie. Cette étude bibliographique permettra d'écarter les solutions qui semblent les moins pertinentes dans l'état actuel des connaissances tout en tenant compte des contraintes imposées par le cadre global de l'application recherchée. Parallèlement, les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du procédé seront également présentés.

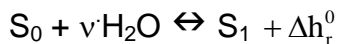
Ce chapitre traite donc de la question du matériau, de la réaction chimique, de la géométrie du réacteur, des différents choix au niveau du procédé, des prototypes existants et des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

Les conclusions dégagées au cours de ce chapitre sont utilisées par la suite tout au long du manuscrit.

2.2. *Fonctionnement historique en basse pression*

Les systèmes thermochimiques existent depuis maintenant quelques décennies. Un des premiers articles expliquant le principe de fonctionnement d'un tel système a été écrit par Raldow et Wentworth [Raldow 1979]. Dans les années 1980 et 1990, l'équipe de B. Spinner a effectué de nombreux travaux sur le sujet. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux sur la caractérisation du milieu réactif [Goetz 1997], sur les matériaux réactifs [Mauran 1990], et sur la modélisation [Mazet 1992], [Lu 1996].

Les réactions étudiées peuvent se décrire schématiquement de la manière suivante :



Avec S_0 , le sel sous sa forme déshydratée ; S_1 , le sel hydraté ; ν le coefficient stœchiométrique et Δh_r l'enthalpie de réaction exprimée en J/mol_{eau}.

Dans la majorité des études consacrées au stockage pour des applications liées à l'habitat, le gaz réactif est la vapeur d'eau (H_2O) ou la vapeur d'ammoniac (NH_3). Les systèmes fermés à l'ammoniac présentent l'avantage de fonctionner à haute pression tandis que les systèmes à eau sont sous vide. Cependant, pour des raisons de sécurité, seule la vapeur d'eau comme gaz réactif a été retenue.

Les procédés de stockage par réaction solide/solide-gaz peuvent fonctionner en système fermé ou ouvert. La grande majorité des systèmes fermés utilisant la vapeur d'eau comme gaz réactif fonctionnent sous vide partiel et sans gaz porteur. Pour notre gamme de température, seul un fonctionnement en basse pression est possible. Un tel système est qualifié de système basse pression ou système à vapeur pure. Ce choix technologique a été le choix historique.

La configuration la plus simple d'un système basse pression est constituée d'un évapo-condenseur et d'un réacteur. Le réacteur contient un échangeur qui apporte et récupère la chaleur [Figure 10].

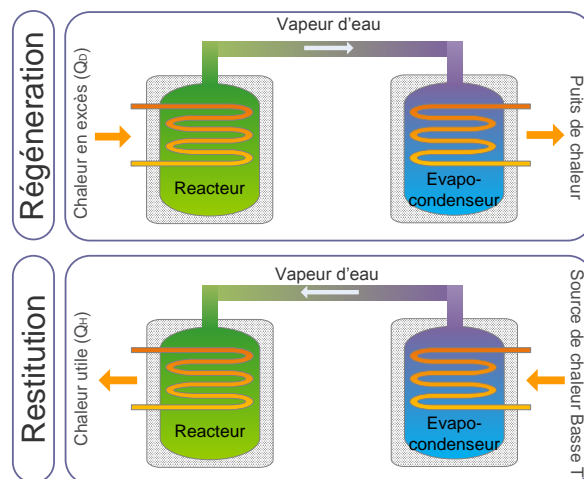


Figure 10 : Fonctionnement d'un système basse pression.

La pression du système varie typiquement de 5 à 80 mbar. Le maintien du vide après plusieurs cycles est essentiel pour ce type de système et cela constitue une contrainte technologique importante.

2.2.1. La thermodynamique d'un système en basse pression

Etudier la variance du système est indispensable afin de définir la thermodynamique du système en question. La variance a été définie lors du chapitre précédent (paragraphe 1.3.3.1).

Pour une réaction du type : $S_0 + vH_2O \leftrightarrow S_1$, effectuée en absence de gaz porteur, $cs=3$, $\phi=3$, $r=1$ donc la variance $vr=1$.

L'équilibre thermodynamique associé est donc monovariant et suit la loi de Clausius-Clapeyron.

Cette loi est obtenue en utilisant l'énergie libre de Gibbs et le fait que cette énergie est égale à zéro à l'équilibre thermodynamique.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T_{eqSG} \cdot \ln(K) = \Delta h_r^0 - T_{eqSG} \cdot \Delta s_r^0 + R \cdot T_{eqSG} \cdot \ln(K) = 0 \quad [\text{Équation 1}]$$

Avec K la constante d'équilibre pour la réaction solide/solide-gaz. En faisant l'hypothèse que le gaz réactif se comporte comme un gaz parfait, la constante prend la forme :

$$K = \frac{P_{eqSG}}{P^0} \quad [\text{Équation 2}]$$

La loi de Clausius-Clapeyron prend donc la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{eqSG}}{P^0}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eqSG}} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad [\text{Équation 3}]$$

Dans le diagramme de Clausius-Clapeyron ($\ln(P)$ sur T^{-1}), l'équilibre thermodynamique de la réaction est représenté par une droite [Figure 11] ainsi que l'équilibre liquide/gaz pour l'eau.

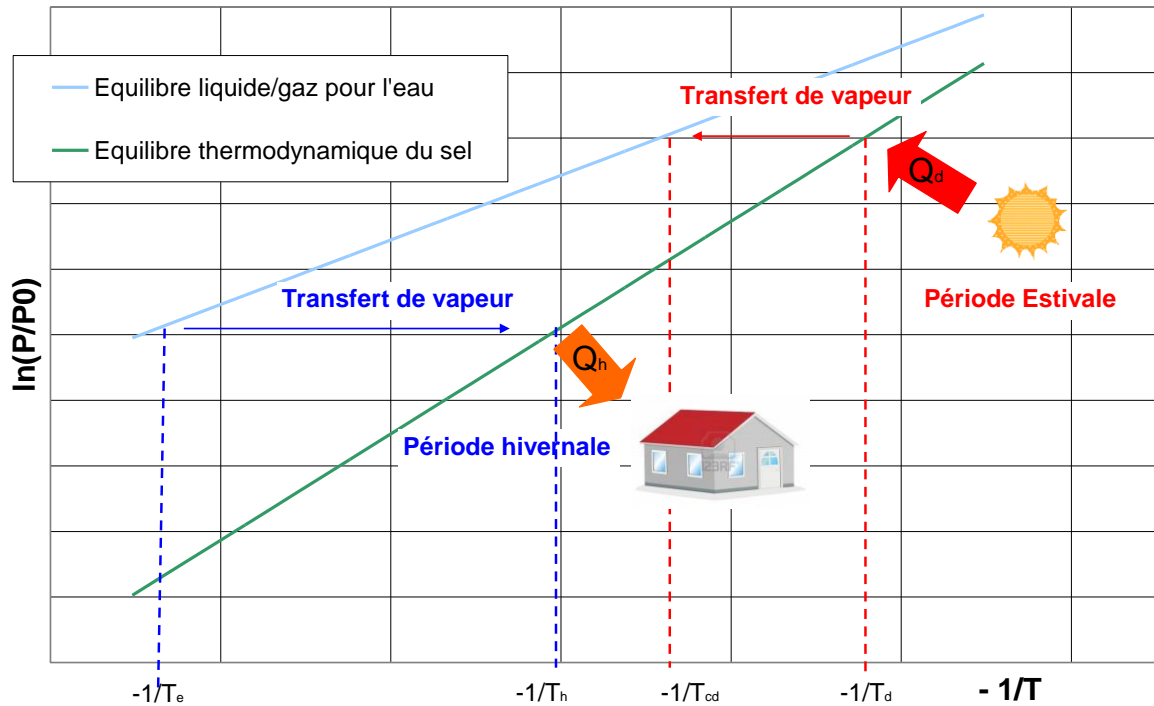


Figure 11 : Equilibre thermodynamique du sel pour un système en basse pression.

En dessous de la droite d'équilibre du sel [Figure 11], la réaction de déshydratation se produit et au dessus, c'est l'hydratation.

Un cycle de stockage/déstockage fonctionne de la manière suivante : la première phase est la phase de charge ou de régénération, c'est-à-dire la phase de décomposition du produit chimique. La décomposition est une réaction endothermique qui nécessite de la chaleur (Q_d) apportée par l'échangeur [Figure 10] à une température (T_d) [Figure 11]. Cette chaleur peut être apportée par l'énergie solaire à stocker. La vapeur d'eau libérée par la réaction se déplace vers l'évapo-condenseur où elle condensée.

En période hivernale, l'eau est évaporée au sein de l'évaporateur [Figure 10] à l'aide d'une source de chaleur extérieure. Cette chaleur peut provenir par exemple d'une nappe géothermique. Cette vapeur d'eau est transférée du condenseur vers le réacteur où la réaction exothermique a lieu à une température (T_h) [Figure 11]. Cette chaleur libérée par la réaction (Q_h) est ensuite valorisée pour couvrir les besoins du bâtiment.

La vapeur se déplace entre le réacteur et l'évapo-condenseur sous l'effet d'une faible différence de pression.

Les températures de déshydratation et d'hydratation dépendent de la pression et de la température de l'évaporation de l'eau en lien avec la position de la courbe d'équilibre du sel. Les grandeurs physico-chimiques déterminantes sont alors l'entropie et l'enthalpie de la réaction. Quant à la quantité de chaleur stockée en période estivale et valorisée en période hivernale, elle dépend uniquement de l'enthalpie de réaction.

L'enthalpie et l'entropie de la réaction sont des grandeurs uniques pour chaque réaction.

2.2.2. Le matériau réactif

Ce chapitre traite du matériau réactif, qui représente en quelque sorte la matière première du stockage thermochimique.

2.2.2.1. Les couples réactifs

Le choix du réactif doit satisfaire au mieux les contraintes imposées par le cadre global du domaine de recherche (cf. Chapitre 1). La densité énergétique, l'adéquation du niveau de température des réactions avec celui de l'application et la non-toxicité du produit sont les principaux critères de sélection. Ainsi, l'enthalpie et l'entropie de réaction ainsi que la masse volumique sont les constantes physico-chimiques déterminantes. La stabilité du matériau dans le temps, c'est-à-dire la cyclabilité est également cruciale.

Critères de sélections des matériaux réactifs

La recherche du matériau réactif idéal est « la quête du Graal » du stockage thermochimique. Un travail de recherche est effectué par plusieurs équipes autour de cette problématique sur un choix des matériaux réactifs et des réactions potentielles. Pour cette raison une présélection des différents matériaux et réactions est nécessaire afin de mieux cibler les travaux expérimentaux. Selon [Visscher 2005] les critères principaux sont :

- la densité énergétique ;
- les températures de fonctionnement ;
- l'éventuelle corrosion provoquée par le réactif ;
- la toxicité du réactif et l'impacte environnementale de son utilisation ;
- le coût du matériau ;
- le nombre des réactifs durant la réaction d'hydratation ;
- la pression de fonctionnement ;

Ces critères sont aussi partagés par [Xu 2013].

[Abedin 2011] rajoute aux critères précédents a) la disponibilité du matériau, b) la cyclabilité, c) la cinétique du réactif et d) la facilité à utiliser la réaction pour les conditions opératoires nécessaires. Une autre étude [Yu 2013] avance des critères très similaires.

Une mise à jour de ces critères est effectuée par [Tatsidjoudoung 2013] en tenant compte des récentes recherches théoriques, expérimentales et numériques menées sur le stockage thermochimique. Les critères supplémentaires proposés sont :

- une affinité importante du réactif qui influence la cinétique de réaction ;
- une température pour la réaction endothermique la plus basse possible ;

Chapitre 2

- des coefficients de transfert thermique convectif et conductif importants ;
- la cyclabilité du matériau ;
- une gamme de pression de fonctionnement modérée ;
- un impact environnemental minime concernant l'effet de serre et la couche d'ozone ;

Une méthode de présélection itérative plus simple est proposée par [Courbon 2011]. Le critère principal de cette méthode est la gamme des températures de fonctionnement de la réaction. Le point intéressant de cette méthode est que l'architecture du système est également prise en compte lors des étapes itératives.

D'une manière plus précise et plus quantitative des tests expérimentaux sont menés afin de déterminer avec précision certaines caractéristiques du matériau réactif. L'enthalpie et l'entropie de réaction sont les données les plus communes. Outre ces caractéristiques, la structure cristalline du matériau réactif et la solubilité ont un rôle important selon [Solé 2013]. La cinétique de réaction est influencée par les deux paramètres en question. Ces propriétés physiques peuvent être des critères supplémentaires.

Néanmoins, parfois les données publiées concernant l'enthalpie et l'entropie de chaque réaction étudiée ne sont pas explicites. De plus, l'étude des réactions nécessite des appareils performants. Il s'agit d'analyses ATG-DSC (Analyse Thermogravimétrique-Differential Scanning Calorimetry) sur quelques mg de réactif. La difficulté technique pour évaluer les constantes thermochimiques de chaque réaction est que les analyses ATG-DSC doivent avoir lieu sous une ambiance parfaitement contrôlée. Ceci n'est pas le cas de toutes les études. De plus, les données calculées de manière théorique et disponibles sur des Handbook [Wagman 1982] s'avèrent souvent loin de la réalité après comparaison avec les résultats expérimentaux [Ferchaud 2012]. Autour de cette problématique, il est intéressant de noter que des recherches portées par [Valero 2012] sur un tout autre domaine peuvent s'avérer applicables pour la détermination des propriétés thermodynamiques des sels réactifs.

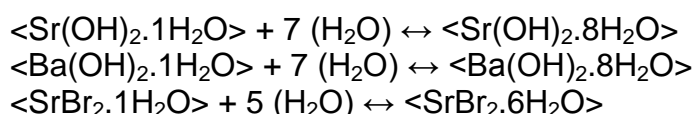
En ce qui concerne la stabilité du matériau dans le temps, il est important de noter que des études de cyclabilité du matériau ne sont que très rarement effectuées. Les seules études sur le comportement du matériau dans le temps sont effectuées pour des matériaux réactifs composites. Un paragraphe spécial est dédié par la suite à ces matériaux (paragraphe 2.2.2.2). En outre, le lien théorique entre la cyclabilité du matériau et ces autres propriétés est rarement étudié. La durabilité est influencée par la mise en forme du matériau (pellets, grain, poudre...) [Kato 1998] et par le taux d'impuretés [Lin 2006]. L'étude menée par [Solé 2013] a montré que la structure cristalline du réactif et en particulier sa solubilité sont également des facteurs importants concernant le comportement du matériau au cyclage.

Données sur les sels réactifs

Dans la suite de ce paragraphe, les données trouvées dans la bibliographie pour chaque réaction sont présentées.

Chapitre 2

Un travail de recherche significatif a été mené par le laboratoire PROMES afin d'identifier le meilleur couple réactif. Une synthèse est présentée dans le manuscrit de thèse de [Lahmidi 2005]. Les réactions étudiées étaient :



Le [Tableau 4] issu de [Lahmidi 2005] résume les résultats des essais réalisés.

Sel anhydre	<Sr(OH) ₂ >	<Ba(OH) ₂ >	<SrBr ₂ >	<Na ₂ S> ^b		
Les équilibres avec l'eau	8/1	8/1	6/1	9/5	5/2	2/0
Δh_r^0 (kJ/mol _{H₂O})	63,8 ± ?	45,2 ± ?	67,4 ± ?	55,4 ± 0.4	63 ± 3	74 ± 5
Δs_r^0 (J/mol _{H₂O} ·K)	174 ± ?	113 ± ?	175 ± ?	148 ± 1	149 ± 9	177 ± 16
Densité énergétique du matériau (kWh/m ³) ^a	907	608	630	366	493	98 ^c

^a Densité énergétique du matériau lorsque le réactif est en forme hydratée ; Calculée par nous même en utilisant les données de Lahmidi et la masse volumique du sel.

^b Données disponibles d'après le travail de [de Boer 2002]

^c DEC calculée pour la forme déshydratée du sel.

Tableau 4 : Constantes thermochimiques pour quatre sels [Lahmidi 2005].

La conclusion de Lahmidi était que le bromure de strontium (SrBr₂) était le meilleur candidat parmi les sels étudiés grâce notamment à la position de son équilibre thermodynamique et à sa densité énergétique.

Le laboratoire PROMES a mené d'autres études [Stitou 2010] dans le but d'identifier des meilleurs candidats que le bromure de strontium. Les résultats de cette étude sont récapitulés sur le [Tableau 5].

Réactions		Densité énergétique du matériau ^a	T _{eqSG} à 2500 Pa	T _{eqSG} à 1200 Pa	Δhr (J/mol _{H₂O})	Δsr (J/mol _{H₂O} ·K)
Sel	Les équilibres avec l'eau	(kWh/m ³)	°C	°C	(J/mol _{H₂O})	(J/mol _{H₂O} ·K)
SrBr ₂	6/1	630	54,4	45	67400	175
KAl(SO ₄) ₂	12/3	410	41,3	28,2	44235	110
Na ₂ SiO ₃	5/0	445	49,8	36,3	45020	109
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	12/0	560	44,4	31,6	46268	115
NiSO ₄	3/0	385	57,9	43,5	44408	103
MgSO ₄	6/1	435	51,1	38,2	48043	117

^a Densité énergétique du matériau lorsque le réactif est sous forme hydratée.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des sels testés par PROMES [Stitou 2010].

Néanmoins, cette deuxième étude du laboratoire PROMES [Stitou 2010] n'a pas permis d'identifier un sel réactif plus performant que le bromure de strontium.

Le travail sur la sélection de couples réactifs est également mené par d'autres laboratoires. Les équipes d'ECN (Energy research Centre of the Netherlands) en partenariat avec des équipes de l'université d'Eindhoven ont effectué plusieurs travaux dans le domaine. Un des premiers couples réactifs étudiés par ce laboratoire est **l'hydrate du sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$)**. Il présente des densités énergétiques intéressantes [Tableau 5]. Le travail de [de Boer 2002] a mis en évidence l'existence de plusieurs équilibres thermodynamiques pour l'hydrate en question. Il s'agit des équilibres (9/5), (5/2), (2/0). L'étude [de Boer 2003] démontre même que selon le gaz utilisé durant la déshydratation l'équilibre (2/0) peut être modifié. C'est-à-dire, [de Boer 2003] montre que si la déshydratation n'a pas lieu avec de l'hélium sec mais avec de l'hélium en présence de vapeur d'eau la dernière étape de déshydratation conduit à un équilibre (2/0,5) au lieu d'une déshydratation complète du sel. Dans tous les cas, les équilibres 5/2 et 2/0 se situent assez proches l'un de l'autre [Figure 14]. Cela annule l'avantage de ce sel qui est le très bon positionnement de sa courbe d'équilibre sur la gamme des températures souhaitée. Mais le grand inconvénient du sulfure de sodium est sa très forte toxicité.

Une autre série de couples étudiés est **$\text{FeCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$** . Les données disponibles dans la bibliographie [van de Voort 2007], [Michel 2012a] concernant ces réactifs sont uniquement tirées d'un Handbook [Wagman 1982] et elles n'ont pas été vérifiées expérimentalement. Pour cette raison, elles doivent être considérées avec prudence.

La réaction de l'hydrate de **sulfate de lithium $\text{LiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$** est aussi proposée dans la littérature [Ferchaud 2012]. Il s'agit de l'équilibre (1/0) de l'hydrate du sulfate de lithium. Une analyse ATG-DSC et une analyse cristallographique aux rayons X ont été effectuées. Ce dernier type d'étude permet une meilleure compréhension du déroulement des phénomènes et des mécanismes de dégradation des performances du matériau dans le long-terme. L'inconvénient majeur de ce sel est sa densité énergétique relativement faible (197 kWh/m^3).

La réaction du **sulfate d'ammonium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$** (18/5) a aussi été étudiée [van Essen 2009b], [van Essen 2010]. La densité énergétique de ce sel selon [van Essen 2009b] basé sur [Wagman 1982] est de 600 kWh/m^3 . Les travaux effectués sur ce sel démontrent que cette réaction ne permet pas d'atteindre des élévations de températures significatives pour des conditions réalistes en entrée du réacteur en période hivernale.

L'hydrate de **chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$)** est aussi proposé dans la littérature grâce à sa production en masse et son faible coût [Liu 2011], [Hennaut 2011a]. L'étude [van Essen 2009b] met en évidence la présence de deux équilibres lors de la déshydratation du chlorure de calcium (2/1) et (1/0). Cette étude montre également que l'élévation de la température provoquée par l'hydratation est très satisfaisante mais à la fin de la déshydratation le matériau était en forme de gel probablement parce que sa température de fusion a été atteinte. Pour cette raison principalement le CaCl_2 n'est pas retenu par ECN. Concernant la position de sa courbe d'équilibre et

l'enthalpie et l'entropie de réaction du chlorure de calcium l'étude de [van Essen 2009b] ne donne pas les valeurs mesurées. Mais un travail précédent d'ECN [Zondag 2008b] donne des courbes d'équilibres du chlorure de calcium disponibles dans la littérature [Brunberg 1980], [DOW] [Figure 12]. Des informations très utiles pour les hydrates du chlorure de calcium comme son diagramme de phase et autres sont données par [DOW].

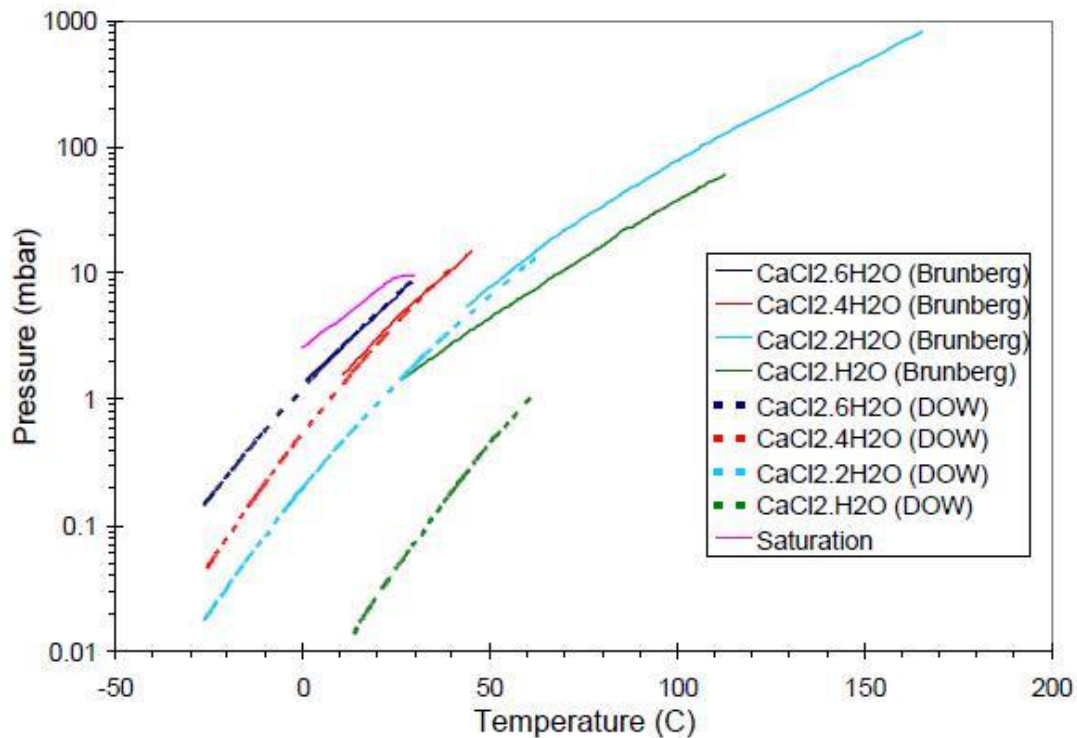


Figure 12 : Courbes d'équilibres du CaCl₂ disponibles dans la littérature [Brunberg 1980], [DOW] d'après [Zondag 2008b].

Le **sulfate de cuivre (CuSO₄/H₂O)** est un autre couple réactif étudié. Selon la littérature, ce sel présente deux équilibres (5/3) et (3/1) [Wagman 1982], [Bertsch 2009], [Ferchaud 2012]. La densité énergétique intrinsèque du matériau sa forme 5-hydraté est de 574 kWh/m³. Les courbes d'équilibre présentées par [Bertsch 2009] sont tracées avec les données d'enthalpie et d'entropie de réaction données par [Wagman 1982]. Une étude plus approfondie des réactions en question a été menée par [Ferchaud 2012]. Cette étude a mis en évidence des écarts importants entre les valeurs théoriques de l'enthalpie de réaction indiquées par [Wagman 1982] et les valeurs mesurées. Une étude cristallographique in-situ aux rayons X durant la déshydratation a aussi été menée. Le sulfate de cuivre change de couleur lors de la réaction [Bertsch 2009]. Ceci est un avantage puisqu'il permet de visualiser l'avancement de la réaction. Mais l'étude de [Bertsch 2009] a montré que le sel ne permet pas une élévation de température suffisante pour des conditions réalistes en entrée du réacteur en période hivernale.

Les hydrates de **sulfate de magnésium MgSO₄/H₂O** ont suscité un intérêt important. Ceci est dû à la densité énergétique particulièrement élevée du sulfate de magnésium 7-hydraté (780 kWh/m³). Le sulfate de magnésium présente plusieurs équilibres (7/0), (1/0), (7/1), (7/6), (6/0) [van de Voort 2007]. Ces deux derniers équilibres ont été particulièrement étudiés à l'aide d'une analyse ATG-DSC et d'une

analyse cristallographique aux rayons X [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012]. Une étude des structures cristallines des différents hydrates de ce sel [lype 2012b] ainsi qu'une étude des liaisons hydrogène ont même été menées [lype 2012a]. Ces études permettent de bien définir les différents hydrates et également de comprendre à l'échelle cristalline le déroulement de la réaction. Un équilibre dont le coefficient soechiométrique est non entier a observé par [Ferchaud 2012]. Il s'agit de l'équilibre (6,74/6) au lieu de l'équilibre (7/6). L'explication donnée à cette observation est que la déshydratation du MgSO_4 7-hydraté commence vers les 25-30°C et l'échantillon de mesure a commencé à se déshydraté avant le début de l'expérience, d'où l'observation du coefficient sto soechiométrique non entier. De plus, l'inconvénient majeur du sulfate de magnésium est qu'il est corrosif et surtout que, pour des conditions pratiques d'utilisation, il n'arrive pas à restituer la totalité de l'énergie stockée [van Essen 2008], [Ferchaud 2012]. Cette dernière remarque concerne surtout l'équilibre (6/1) où un faible taux de réaction [L'vov 2007] à la pression partielle de vapeur d'eau expérimentale serait dû à l'apparition d'une phase amorphe ($\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) [Chipera 2006] et donc une lente réorganisation de la structure cristalline du réactif.

Les hydrates de **chlorure de magnésium** $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ont aussi été étudiés [van Essen 2009], [van Essen 2010], [Opel 2011]. Les équilibres identifiés sont les suivants : (4/2), (6/4), (2/1), (6/1). La meilleure densité énergétique, 574 kWh/m³, a été identifiée pour la réaction de ce dernier équilibre. Une fois de plus, l'étude expérimentale de la réaction [Ferchaud 2012] a montré des écarts importants entre les valeurs théoriques de l'enthalpie de réaction indiquées par [Wagman 1982] et les valeurs mesurées. L'étude cristallographique in-situ aux rayons X durant la déshydratation a aussi été effectuée. Le grand inconvénient des réactions du chlorure de magnésium est que lors de la décomposition thermique du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui a lieu à environ 115°C la formation de l'acide chlorhydrique (HCl) a été observée [van Essen 2010], [Opel 2011]. Opel [Opel 2011] a par ailleurs mis en évidence une mauvaise stabilité du chlorure de magnésium au cours des cycles [Figure 13]. Cette mauvaise stabilité est due à une dégradation de la structure après plusieurs cycles qui entraine une baisse de la réactivité.

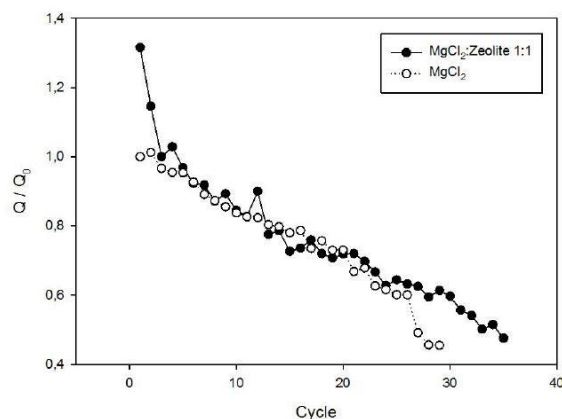


Figure 13 : Stabilité du chlorure de magnésium et du composite $\text{MgCl}_2/\text{Zéolite}$ après plusieurs cycles [Opel 2011].

Chapitre 2

Le tableau suivant récapitule les données disponibles dans la littérature. Les équilibres des sels dont l'enthalpie et l'entropie de réaction ont été évalués expérimentalement sont tracés à la [Figure 14].

Chapitre 2

S₁	S₀	vGaz	Densité énergétique du matériau (kWh/m³)^a	Teq à 2500 Pa (°C)^b	Teq à 1200 Pa (°C)^c	Δhr (J/mol_{H2O})	Δsr (J/mol_{H2O}·K)	Références	Données expérimentales ou théoriques
FeCO ₃	FeO	CO ₂	720	114,8	103,8	81000	178	[Wagman 1982], [van de Voort 2007], [Michel 2012a]	Théorique
Fe(OH) ₂	FeO	H ₂ O	610	72,5	60,4	58000	137	[Wagman 1982], [van de Voort 2007], [Michel 2012a]	Théorique
CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	2·H ₂ O	390	54,2	48,1	105000	290	[Wagman 1982], [van de Voort 2007], [Michel 2012a]	Théorique
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	7·H ₂ O	780	110,3	108,2	411000	1041	[van de Voort 2007], [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgSO ₄ ·1H ₂ O	MgSO ₄	1·H ₂ O	284	15,1	6,2	55000	160	[van de Voort 2007], [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·1H ₂ O	6·H ₂ O	640	93	90,5	336000	887	[van de Voort 2007], [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental

Chapitre 2

S₁	S₀	v_{Gaz}	Densité énergétique du matériau (kWh/m³)^a	Teq à 2500 Pa (°C)^b	Teq à 1200 Pa (°C)^c	Δhr (J/mol_{H₂O})	Δsr (J/mol_{H₂O}·K)	Références	Données expérimentales ou théoriques
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·6H ₂ O	1·H ₂ O	108	33,6	24,3	58070	-	[van de Voort 2007], [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgSO ₄ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·1H ₂ O	5·H ₂ O	508	42,9	32,5	249880	-	[van de Voort 2007], [van Essen 2009a], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄ ·3H ₂ O	2·H ₂ O	225	34,1	26,9	89070	-	[Wagman 1982], [Bertsch 2009], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
CuSO ₄ ·3H ₂ O	CuSO ₄ ·1H ₂ O	2·H ₂ O	331	38,5	31,1	89440	-	[Wagman 1982], [Bertsch 2009], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄ ·1H ₂ O	4·H ₂ O	574	-	-	-	-	[Wagman 1982], [Bertsch 2009], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
CaCl ₂ ·2H ₂ O	CaCl ₂ ·1H ₂ O	1·H ₂ O	167	75,6	60,5	47000	104	[Brunberg 1980], [DOW] [Zondag 2008b], [van Essen 2009b], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental

Chapitre 2

S₁	S₀	v_{Gaz}	Densité énergétique du matériau (kWh/m³)^a	Teq à 2500 Pa (°C)^b	Teq à 1200 Pa (°C)^c	Δhr (J/mol_{H₂O})	Δsr (J/mol_{H₂O}·K)	Références	Données expérimentales ou théoriques
CaCl ₂ ·2H ₂ O	CaCl ₂	2·H ₂ O	400	-	-	-	-	[Brunberg 1980], [DOW] [Zondag 2008b], [van Essen 2009b], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
Al ₂ (SO ₄) ₂ ·18H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	13·H ₂ O	600	-	-	-	-	[Wagman 1982], [van Essen 2009b], [van Essen 2010], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·1H ₂ O	5·H ₂ O	590	-	-	-	-	[Wagman 1982], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·4H ₂ O	2·H ₂ O	219	70	61	102610	-	[Wagman 1982], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgCl ₂ ·4H ₂ O	MgCl ₂ ·2H ₂ O	2·H ₂ O	306	109	96	117410	-	[Wagman 1982], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
MgCl ₂ ·2H ₂ O	MgCl ₂ ·1H ₂ O	1·H ₂ O	-	131	117	-	-	[Wagman 1982], [Ferchaud 2012], [Michel 2012a]	Théorique et expérimental
Na ₂ S·9H ₂ O	Na ₂ S·5H ₂ O	4·H ₂ O	366	36,7	26,5	55400	148	[de Boer 2002], [de Boer 2003], [Michel 2012a]	Expérimental
Na ₂ S·5H ₂ O	Na ₂ S·2H ₂ O	3·H ₂ O	493	77,3	65,8	63000	149	[de Boer 2002], [de Boer 2003],	Expérimental

Chapitre 2

S₁	S₀	v·Gaz	Densité énergétique du matériau (kWh/m³)^a	Teq à 2500 Pa (°C)^b	Teq à 1200 Pa (°C)^c	Δhr (J/mol_{H2O})	Δsr (J/mol_{H2O}·K)	Références	Données expérimentales ou théoriques
Na ₂ S·2H ₂ O	Na ₂ S	2·H ₂ O	98 ^d	83	72,8	74000	177	[de Boer 2002], [de Boer 2003], [Michel 2012a]	Expérimental
Na ₂ S·9H ₂ O	Na ₂ S	9·H ₂ O	921	-	-	-	-	[de Boer 2002], [de Boer 2003], [Michel 2012a]	Expérimental
LiSO ₄ ·H ₂ O	LiSO ₄	H ₂ O	197	-	-	41010	-	[Ferchaud 2012], [Michel 2012]	Expérimental
SrBr ₂ ·6 H ₂ O	SrBr ₂ ·6 H ₂ O	5·H ₂ O	630	54,4	45	67400	175	[Lahmidi 2005], [Stitou 2010]	Expérimental
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	KAl(SO ₄) ₂ ·3H ₂ O	9·H ₂ O	410	41,3	28,2	44235	110	[Harmelin 1969], [Stitou 2010]	Expérimental
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	Na ₂ SiO ₃	5·H ₂ O	445	49,8	36,3	45020	109	[Stitou 2010]	Expérimental
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂	12·H ₂ O	560	44,4	31,6	46268	115	[Harmelin 1969], [Mauss 1996a], [Mauss 1996b], [Stitou 2010]	Expérimental
NiSO ₄ ·3H ₂ O	NiSO ₄	3·H ₂ O	385	57,9	43,5	44408	103	[Stitou 2010]	Expérimental
MgSO ₄ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·1H ₂ O	5·H ₂ O	435	51,1	38,2	48043	117	[Stitou 2010]	Expérimental
Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	Sr(OH) ₂ ·1H ₂ O	7·H ₂ O	907	39,2	30,5	63800	174	[Lahmidi 2005]	Expérimental
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Ba(OH) ₂ ·1H ₂ O	7·H ₂ O	608	42,2	28,2	45200	113	[Lahmidi 2005]	Expérimental

^a Densité énergétique du matériau lorsque le réactif est en forme hydratée

^b Correspond à une température de condensation de 21°C

^c Correspond à une température de condensation de 10°C

^d Densité énergétique du matériau lorsque le réactif est en forme déshydratée

Tableau 6 : Les données disponibles en littérature concernant les différentes réactions.

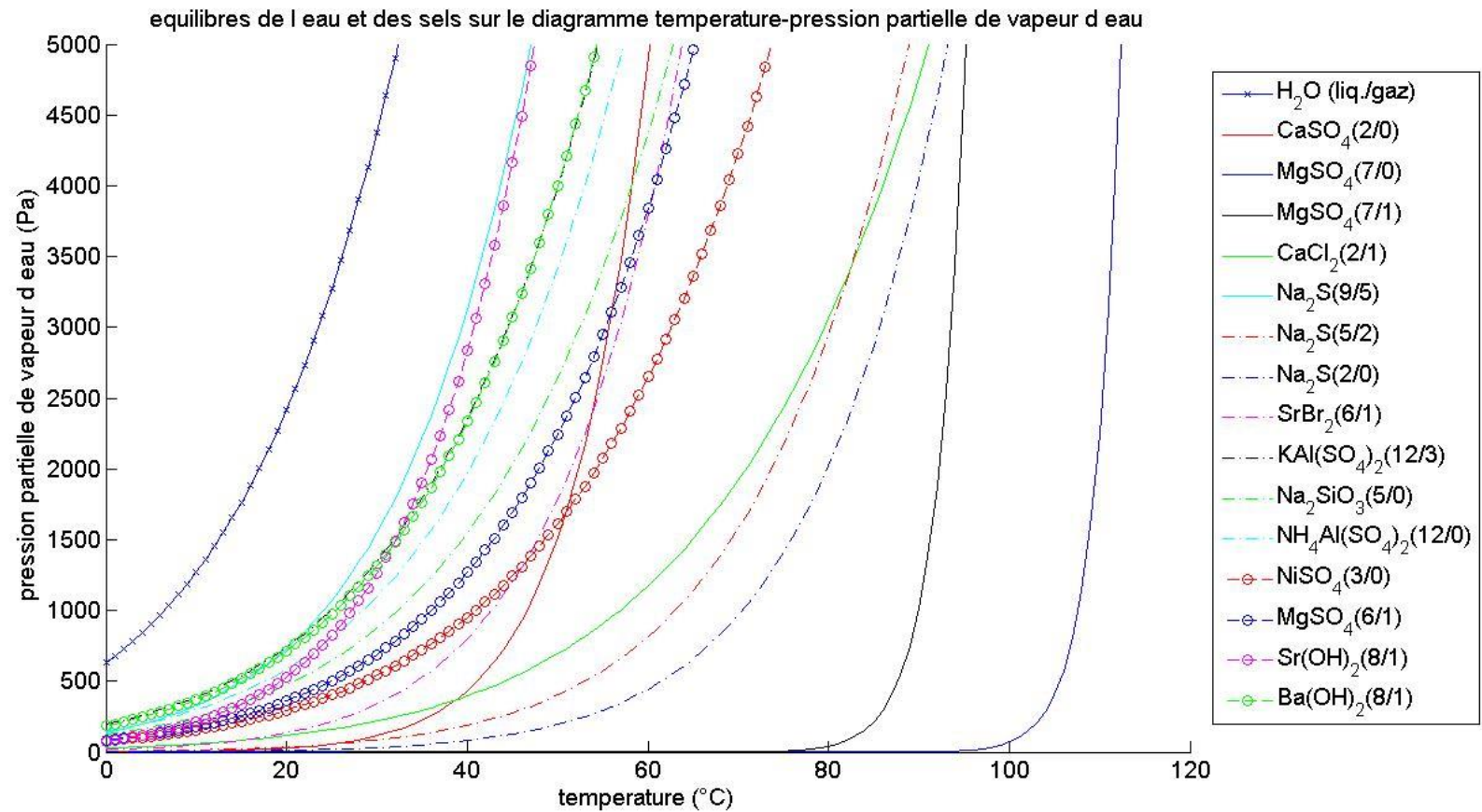


Figure 14 : Equilibres des sels sur le diagramme température-pression partielle de vapeur d'eau.

2.2.2.2. Les matériaux réactifs composites

Afin d'améliorer les performances des matériaux réactifs il est possible de les associer à d'autres matériaux pour former des composites. Le but est, en général, d'améliorer les paramètres de transfert thermique et/ou massique (conductivité thermique, perméabilité, surface d'échange etc.) et parfois la stabilité et la durabilité du matériau dans le temps. De plus, l'utilisation de ce genre de matériau a lieu dans le but de diminuer la perte de charge occasionné par le réactif [Kerskes 2011b].

Des études avec l'insertion de deux sels réactifs sur une matrice ont été menées [Porsen 2010], [Gordeeva 2013]. Outre le but d'améliorer les propriétés de transfert l'utilisation de deux sels vise à modifier la position de la courbe d'équilibre du mélange réactif.

Le composite est obtenu en insérant du sel réactif dans une matrice. La matrice peut être réactive ou neutre d'un point de vue de la réaction. C'est-à-dire qu'elle peut contribuer au stockage de l'énergie à travers une réaction ou pas.

Quatre étapes sont nécessaires à la fabrication d'un tel matériau [Solé 2013], [Tatsidjoudoung 2013] : 1) un séchage préliminaire de la matrice, 2) une imprégnation de la matrice dans la solution aqueuse du sel, 3) un filtrage du mélange et 4) un séchage final du composite.

Matrice neutre

Il s'agit de la plus ancienne catégorie de matrice proposée. Les matériaux utilisés sont le plastique, la vermiculite, le cuivre, le sable, le graphite naturel expansé (GNE) ou d'autres mélanges de graphite. Le matériau de la matrice ne participe pas à la réaction d'où la qualification de matrice neutre.

Les matrices à base de matériaux conducteurs sont intéressantes dans les cas où le transfert de chaleur par conduction est un phénomène limitant. Pour cette raison, ce type de matrice présente un intérêt particulier pour des systèmes fonctionnant en vapeur pure. Ces matrices ont notamment été étudiées par le laboratoire PROMES et ont donné lieu à des dépôts de brevets. On trouvera une description détaillée des composites graphite/sel dans [Rambaud 2009].

Le transfert de masse, c'est-à-dire la diffusion de la vapeur au sein du matériau, est également amélioré par l'utilisation de matrice en augmentant considérablement la porosité globale du composite. La contrepartie est la diminution de la densité énergétique volumique.

Matrice réactive

Pour faire face à cette baisse de densité énergétique, des matrices en matériau adsorbant sont proposées. Dans ce cas, la matrice réagit également avec la vapeur d'eau et peut donc stocker également de la chaleur.

Chapitre 2

La majorité de ces matrices sont constituées d'un matériau à adsorption dans les micropores duquel des sels réactifs sont rajoutés. Cela permet d'améliorer la densité énergétique des matériaux à adsorption ainsi que les transferts massiques mais aussi la durabilité du matériau dans le temps. Dans [Levitskij 1996] le fonctionnement de ces matériaux composites est détaillé. Ces travaux de recherche ont donné lieu à un certain nombre de dépôt de brevets [Levitskij 1991], [Hongois 2008].

Le tableau suivant, même s'il n'est pas exhaustif, récapitule les principales données concernant des composites réactifs.

Matrice	Sel	Autres informations	Références
GNE	SrBr ₂	Diverses concentrations testées	[Prades 1992], [Coudeville 1995], [L'Haridon 1996], [Rambaud 2009]
Graphite	Na ₂ S	Réalisation du prototype MCES	[Wongsuwan 2004] [Iammak 2004]
Cuivre/ Graphite/ Sable/	MgCl ₂	Plus de 30 cycles effectués	[Opel 2011]
Attapulgite	Mélange de MgSO ₄ et de MgCl ₂ ou LiCl	Mélange de sel à différentes proportions, utilisation des phénomènes de passage en solution pour augmenter la densité énergétique et les transferts thermiques.	[Porsen 2010]
Attapulgite	MgCl ₂ et MgSO ₄	15 cycles effectués	[Jänchen 2013]
Bentonite	CaCl ₂	40% en masse de sel, densité énergétique 163 kWh/m ³	[Kerskes 2010]
Zéolite 13X	MgSO ₄	200 g de réactif avec 15% en masse de sel, densité énergétique obtenue était de 166 kWh/m ³ , 3 cycles effectués	[Hongois 2008], [Hongois 2011a], [Hongois 2011b]
Zéolite 4A	MgSO ₄	10% en masse de sel, la meilleure densité énergétique obtenue était de 178 kWh/m ³ au lieu de 125 kWh/m ³ pour la zéolite seule	[Kerskes 2010]
Zéolites	MgSO ₄	5 à 15% en masse de sel, mise en évidence d'une corrélation entre l'enthalpie de réaction et	[Whiting 2013]

Chapitre 2

		la taille des pores de la zéolite	
Matrice	Sel	Autres informations	Références
Zéolite A	MgCl ₂	Plus de 30 cycles effectués (cf. [Figure 13])	[Opel 2011]
Plusieurs types de zéolites	MgCl ₂ et CaCl ₂	la meilleur densité énergétique obtenue était de 235 kWh/m ³	[Jänchen 2004] [Jänchen 2005]
Gel de silice	CaCl ₂	Plusieurs mélanges proposés couvrant une large gamme de température	[Aristov 1996a], [Aristov 1996b]
Zéolite 13X	CaCl ₂	Application climatisation, 10 à 46% en masse de sel	[Chan 2012]
Silicate de fer	CaCl ₂	20 cycles effectués	[Ristić 2012a]
APO-Tric, SAPO-34, AIPO-18	CaCl ₂	50 cycles effectués	[Ristić 2012b]
Zéolite	CaCl ₂	Une puissance maximale de 0,6 kW/kg de réactif	[Cuypers 2012]
2 types de zéolite	CaCl ₂	Testé sur 3 prototypes	[Lass-Seyoum 2012]

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des travaux effectués sur les réactifs composites.

Les travaux effectués sur les réactifs composites présentent un fort intérêt. Le point fort des études en question est l'attention particulière portée sur la question de la stabilité du matériau dans le temps à travers des études de cyclabilité du réactif. De ce point de vu l'étude [Steiger 2008] présente un intérêt particulier puisque elle analyse les mécanismes de dégradation pour les hydrates de MgSO₄ lors que le sel est introduit dans une matrice. Une des conclusions de l'étude est que le cyclage et la modification des tailles de cristaux conduit à une dégradation du milieu poreux. Ceci est le résultat des contraintes exercées par le sel lors de l'hydratation et de la cristallisation à la matrice.

Néanmoins, les densités énergétiques obtenues avec les matériaux composites à matrice réactive demeurent de manière générale bien inférieures aux densités énergétiques des sels réactifs purs.

2.2.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en basse pression

Au-delà de l'étude des matériaux réactifs, plusieurs équipes de recherche ont également réalisé des prototypes de stockage, de taille plus ou moins importante et intégrant tout ou partie du dispositif de stockage complet. Cette étape est indispensable pour le développement du stockage par réaction solide/solide-gaz en passant de l'échelle du mg de matériau réactif à plusieurs kg.

Des détails sur des prototypes de stockage fonctionnant avec de la vapeur pure en basse pression sont présentés chronologiquement dans la suite de ce paragraphe.

De plus, le [Tableau 8] récapitule les informations principales. Comme évoqué au Chapitre 1 (paragraphe 1.3.3.2), ce tableau contient également des données concernant les prototypes de stockage fonctionnant par adsorption en basse pression. Ce choix a été effectué parce que malgré les différences physico-chimiques sur le déroulement des phénomènes entre une adsorption et une chimisorption (paragraphe 1.3.3.2 et 1.3.3.3) l'utilisation d'un solide lors du procédé dans les deux cas fait qu'il y a d'un point de vue des applications un point commun fort. De plus, parfois des prototypes d'adsorption peuvent inspirer des prototypes de chimisorption et inversement.

Le prototype MCES utilisait un mélange de 75 g de graphite et 175 g de sulfure de sodium 9-hydraté ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Le but était de stocker de la chaleur et du froid. La densité massique était 1,1 kWh/kg [Wongsuwan 2004], [Iammak 2004].

Le prototype SWEAT (Salt Water Energy Accumulation and Transformation) fonctionnait également avec le couple $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ et le but était aussi de stocker du froid et de la chaleur. Le prototype était constitué de deux modules de 3 kg de sel réactif chacun. L'échangeur thermique placé au sein du réacteur était un échangeur tubulaire spiralé. Ce prototype a permis de générer des niveaux de puissance de l'ordre du kilowatt en moyenne.

Le laboratoire PROMES a construit **le prototype SOLUX**. Ce prototype fonctionnait avec un matériau composite GNE/ SrBr_2 . La masse du GNE était de 15,6 kg. La quantité de bromure de strontium 6-hydraté ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) était 228 kg. La densité énergétique du lit réactif était 154 kWh/m³. Ce prototype était également conçu pour stocker du froid (40 kWh) et de la chaleur (60 kWh) [Lahmidi 2005], [Mauran 2008]. Outre les problèmes de tenue au vide du prototype, le travail de [Lahmidi 2005] a mis en évidence que le transfert thermique entre le matériau réactif et l'échangeur de chaleur au sein du réacteur se dégradait à cause de la perte de contact entre les deux éléments durant la réaction. Cela est dû à la variation du volume du réactif durant la réaction. Pour faire face à cela, l'imposition d'une contrainte mécanique afin de bloquer ou limiter au maximum la variation du volume du sel et maintenir le sel en contact avec l'échangeur a été étudiée [Rambaud 2009].

Le Fraunhofer en partenariat avec ZeoSys GmbH a également développé une série des prototypes [Lass-Seyoum 2012]. Il s'agit d'un premier prototype de 1,5 litre (l), d'un autre de 15 l et d'un troisième de 750 l. Chaque prototype a été construit suite aux conclusions issues du prototype précédent. Des matériaux d'adsorption ont aussi été testés dans ces prototypes [Lass-Seyoum 2012]. Deux matériaux composites ont été testés.

Le [Tableau 8] récapitule les données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant en basse pression.

Chapitre 2

Matériau	Conditions de fonctionnement	Niveau de puissance	Densité énergétique	Capacité de stockage	Références
SrBr ₂ /H ₂ O	Charge : 70-80°C Décharge : 35°C	Décharge : 2,5-5 kW	Réactif : 630 kWh/m ³ Lit réactif : 154 kWh/m ³ Prototype : 60 kWh/m ³	60 kWh	SOLUX [Lahmidi 2005], [Mauran 2008]
Na ₂ S/H ₂ O	Charge 80°C Décharge : 52°C	Charge : 3,79 kW Décharge : 0,15-0,24 kW	-	0,56 kWh	MCES [Wongsuwan 2004], [Iammak 2004]
Na ₂ S/H ₂ O	Charge : 83 °C Décharge : -	Charge : 0,2-1 kW Décharge : 0,5-0,7 kW	-	3,2 kWh	ECN [de Boer 2004]
2 types de zéolites mélangé avec 30% de CaCl ₂	Charge : 180 °C Décharge : 50-60 °C	Décharge : 80-150 kW	-	-	[Lass-Seyoum 2012]
Gel de silice/H ₂ O	Charge : 88 °C Décharge : 42 °C	Décharge : 2,87 kW	Lit réactif: 119 kWh/m ³ Prototype : 52 kWh/m ³	27,4 kWh	AEE-INTEC [Gartler 2004]
Gel de silice/H ₂ O	Charge : 88 °C Décharge : 42 °C	Charge : 1-1,5 kW Décharge : 0,5-1 kW	Matériau : 50 kWh/m ³ Prototype : 33,3 kWh/m ³	13 kWh	MODESTO RE [Jaehnig 2006], [Bales 2008]
Gel de silice/H ₂ O	Charge : 180 °C Décharge : 30 °C	Décharge : 0,8-1,8 kW	Lit réactif: 180 kWh/m ³ Prototype : 57,8 kWh/m ³	1 kWh	SPF [Bales 2008]
Zéolite /H ₂ O	Charge : 180 °C Décharge : 50-60 °C	Décharge : 134 W/kg	Lit réactif: 140-220 kWh/m ³	-	TNO [Cuypers 2012]
Zéolite /H ₂ O (6 différentes zéolites testés)	Charge : 180 °C Décharge : 50-60 °C	Décharge : 80-150 kW	- 3 prototypes de : 1,5 l, 15 l et 750 l	-	[Lass-Seyoum 2012]

Tableau 8 : Données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant en basse pression [N°Tsoukpoe 2012].

La conception des réacteurs est toujours basée sur un réacteur à lit fixe. Des détails sur cette géométrie sont donnés au paragraphe (2.3.2).

2.2.4. Les limites du fonctionnement en basse pression

Les travaux effectués sur les systèmes thermochimiques fonctionnant en basse pression ont permis de dégager un certain nombre de conclusions et de mettre en évidence les limites technologiques de ces systèmes.

La principale limite est une difficulté technologique de tenue au vide. Compte tenu des quantités de sel réactif nécessaires pour le stockage inter-saisonnier, qui conduit à des volumes de système (réacteur, évapo-condenseur) de plusieurs mètres cubes, cela conduit à une difficulté technico-économique majeure bien que le vide nécessaire soit bien supérieur au vide primaire puisque la gamme de pression d'utilisation est de 500 à 8000 Pa.

Une seconde limitation concerne le transfert de chaleur. Pour les systèmes en basse pression présentés dans la littérature, le transfert de chaleur s'effectue uniquement par conduction. La forme de l'échangeur thermique placé au sein du sel ainsi que le maintien du contact de celui avec l'échangeur sont très importants.

Une difficulté supplémentaire provient du fait qu'en période hivernale, une source de chaleur à basse température est nécessaire pour l'évaporateur. Le terme gratuit est parfois employé pour cette source de chaleur car elle est considérée comme inépuisable et non facturée. La quasi-totalité des études considèrent une source géothermique disponible. Cette source doit être capable de fournir la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau pour provoquer ensuite l'hydratation du sel. Ceci nécessite primo que le procédé soit connecté à une installation géothermique et deuxio que le sol puisse fournir la quantité de chaleur à la température requise durant toute la période hivernale. Si la source de chaleur gratuite n'est pas disponible, l'évaporation de l'eau au sein de l'évaporateur générerait un coût énergétique. Par exemple une résistance électrique pourrait être utilisée. Dans ce cas, la chaleur de la réaction devrait impérativement être supérieure à la chaleur de vaporisation de l'eau ($L_{\text{vap}} = 2540 \text{ kJ/kg} = 45,72 \text{ kJ/mol}$) afin que le bilan énergétique soit positif. Ceci a déjà été remarqué par [Levitskij 1996].

Toutes ces difficultés, non-négligeables, ont fait que les études sur le stockage thermochimique se sont orientées vers des choix technologiques moins contraignants. Le fonctionnement à l'air humide des systèmes thermochimiques est envisagé afin d'éviter les difficultés rencontrées par le fonctionnement en basse pression.

2.3. Fonctionnement en air humide

Le deuxième mode de fonctionnement possible pour les systèmes thermochimiques est celui en air humide. Ce mode est aussi appelé fonctionnement ouvert. Ceci est basé sur le fait que les hydrates des sels réagissent avec l'humidité de l'air ambiant.

Le principe de fonctionnement d'un système à air humide reste le même que sur un système à basse pression. La différence est que la réaction a lieu grâce à l'humidité de l'air, c'est-à-dire grâce à la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air [Figure 15]. Le système est constitué à minima d'un ventilateur faisant circuler l'air et du réacteur. Une différence par rapport à la basse pression est que, dans ce cas, la présence d'un échangeur au sein du réacteur n'est pas indispensable. En effet, l'air peut jouer un double rôle : celui d'apporter le réactif (vapeur d'eau) et celui de fluide caloporteur. Autrement dit, la vapeur d'eau (qui est un de deux réactifs) est véhiculée par un gaz inerte, l'air.

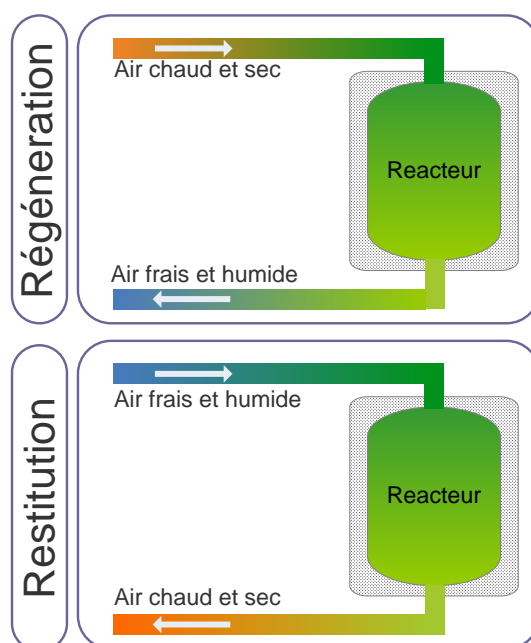


Figure 15 : Système en fonctionnement en air humide.

Durant la période estivale [Figure 16], de l'air est chauffé par les capteurs solaires, son humidité relative est ainsi considérablement réduite. Cet air, relativement chaud et sec [Figure 16] (point C) est envoyé dans le réacteur et provoque la réaction endothermique. La vapeur d'eau libérée est emmenée par l'écoulement d'air (point D). L'air ressortant du réacteur est alors plus humide et moins chaud qu'en entrée du réacteur [Figure 15].

Durant l'hiver [Figure 16], de l'air humide extérieur, relativement humide et frais, traverse le réacteur (point A). Une partie de la quantité d'eau contenue dans l'air réagit avec le sel. L'humidité spécifique de l'air diminue à cause de la consommation de vapeur d'eau par la réaction et la chaleur dégagée par la réaction exothermique réchauffe l'air (point B). L'air chaud sortant du réacteur est valorisé pour satisfaire les besoins en chauffage et/ou ECS.

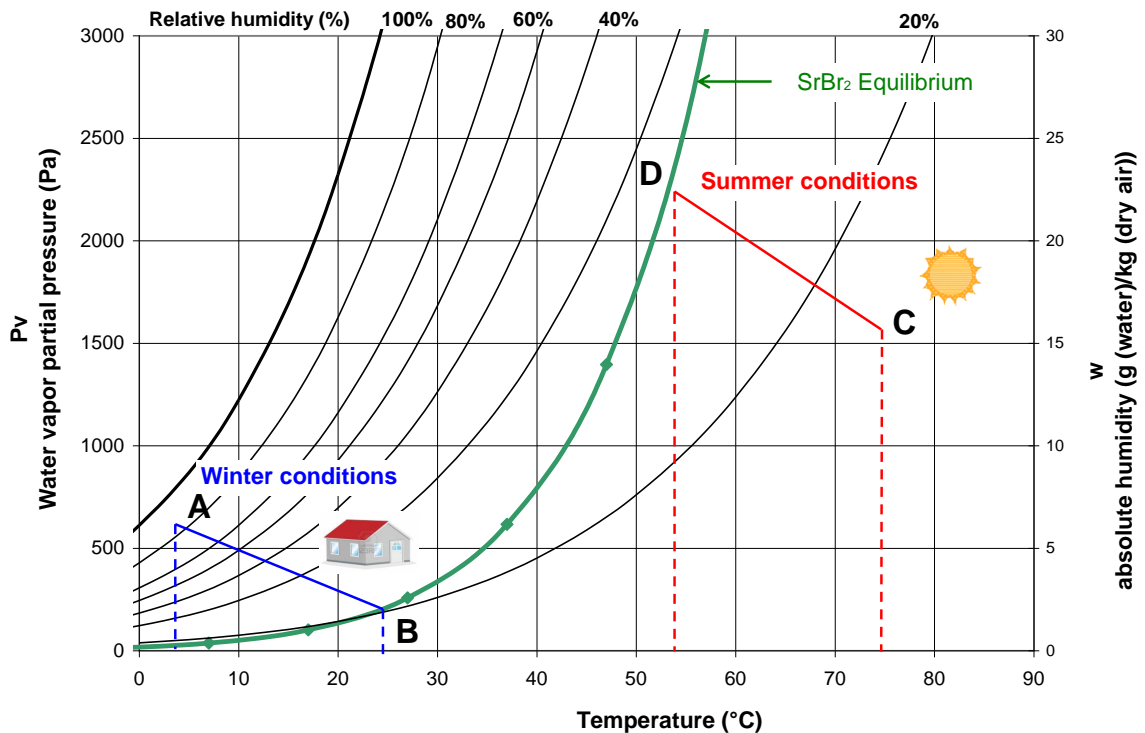
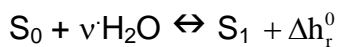


Figure 16 : Fonctionnement en air humide.

Il s'agit donc toujours de la même réaction :



À la différence que cette fois-ci le gaz réactif, la vapeur d'eau, est véhiculée par un gaz inerte, l'air. Il y a donc un constituant supplémentaire. Ceci implique que la variance du système est modifiée par rapport à un système en basse pression. En fonctionnement en air humide il y a 4 constituants ($cs=4$), 3 phases ($\phi=3$) et 1 réaction ($r=1$). Donc la variance vaut $vr=2$. La conséquence est que la thermodynamique du système est légèrement modifiée.

2.3.1. Thermodynamique

L'équilibre du sel est toujours relié par la loi de Clausius-Clapeyron, à la différence qu'il faut considérer la pression partielle de la vapeur d'eau au sein de l'air humide (P_v) à la place de la pression totale.

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_{atm}}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eqSG}} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad [\text{Équation 4}]$$

Ainsi, dans le diagramme de Clausius-Clapeyron ($\ln P_v - T^{-1}$) l'équilibre thermodynamique de la réaction est toujours représenté par une droite.

Par contre, il est plus aisé de superposer l'équilibre du sel au diagramme psychrométrique (diagramme de Mollier). Dans ce cas, la courbe représentant

Chapitre 2

l'équilibre du sel a une forme exponentielle. La température se trouve toujours sur l'axe des abscisses et la pression partielle de la vapeur d'eau (ou l'humidité absolue) sur l'axe des ordonnées [Figure 16].

Les données sur les matériaux réactifs (enthalpies et entropies de réactions, densité énergétique, matériaux composites...) évoquées précédemment ne sont en rien modifiées par le passage à un fonctionnement en air humide. Par conséquent, les données des paragraphes (2.2.2.1) et (2.2.2.2) demeurent valables pour les systèmes en air humide.

Les équilibres des sels dont l'enthalpie et l'entropie de réaction ont été déterminés expérimentalement sont tracés sur le diagramme de Mollier et sont présentés à la [Figure 17].

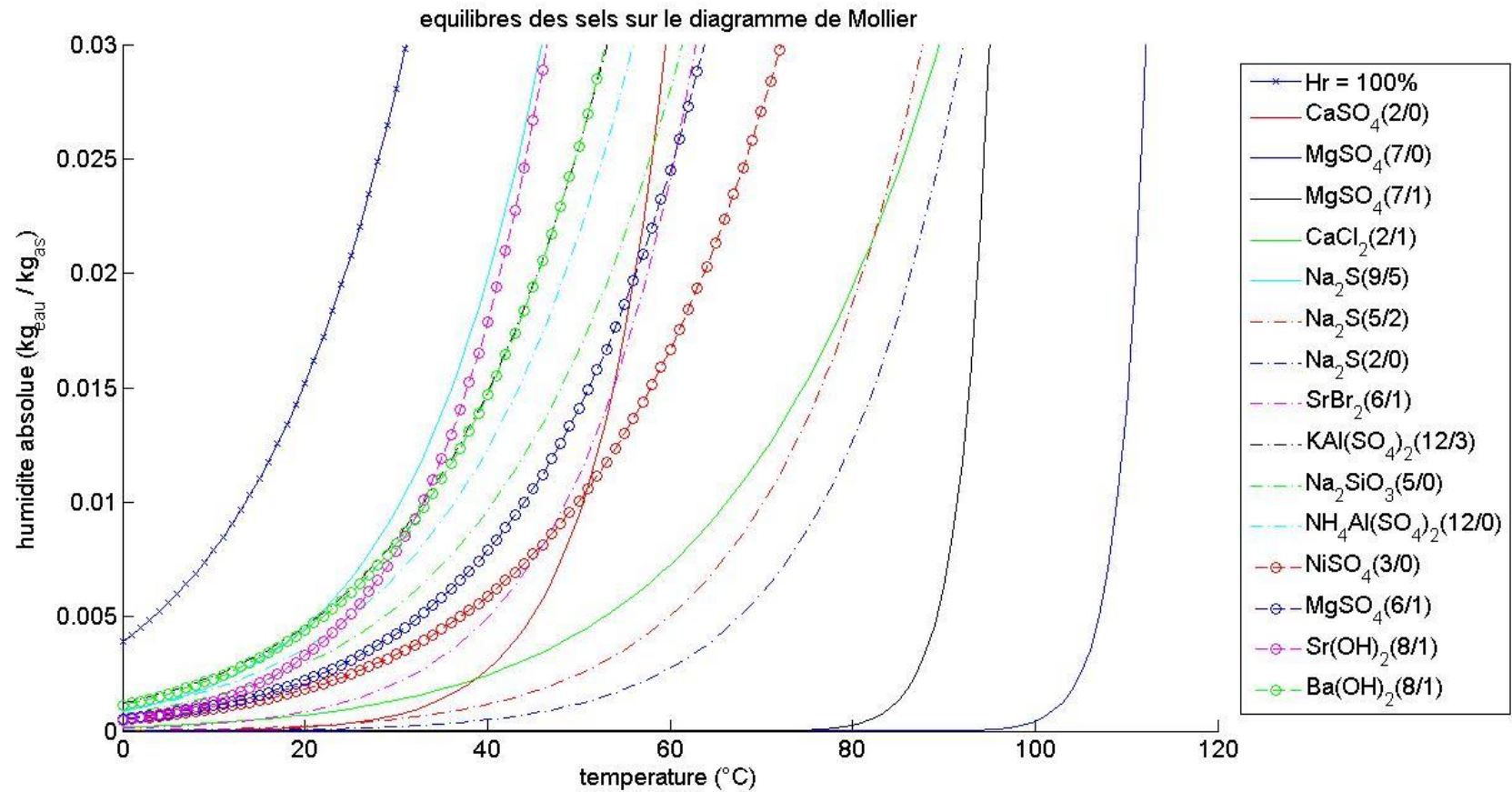


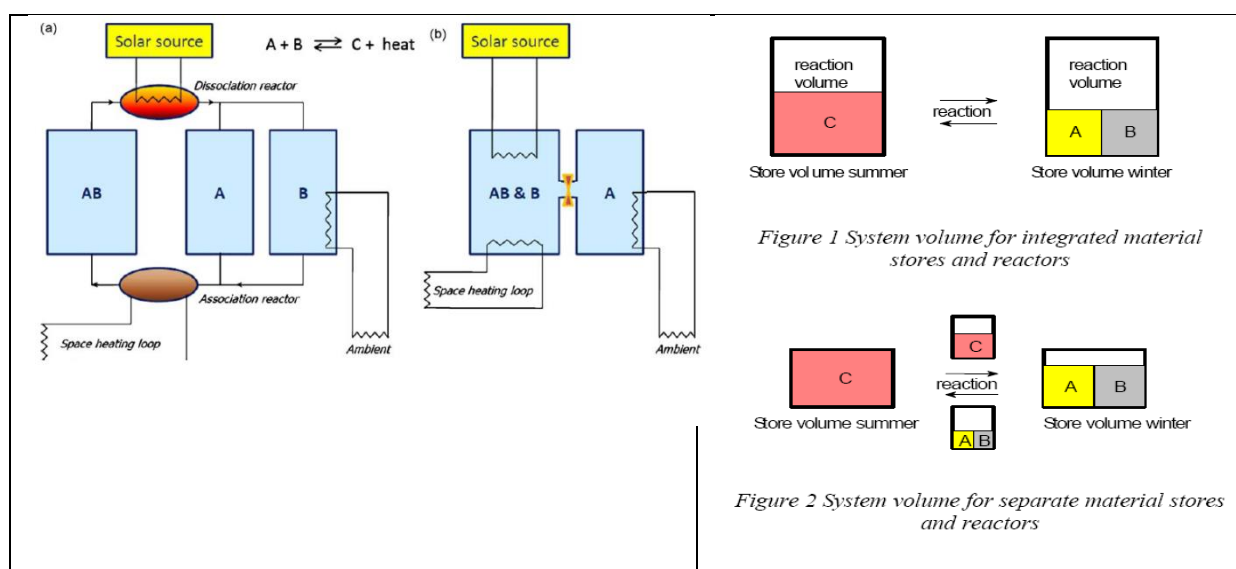
Figure 17 : Les équilibres des sels présentés sur un diagramme de Mollier.

2.3.2. Les réacteurs

Le réacteur chimique est un des éléments clés de la réussite du procédé de stockage. Les paragraphes portant sur l'étude des prototypes en air humide et en basse pression de stockage montre que la géométrie de réacteur la plus utilisée est le lit fixe. Néanmoins, il y a d'autres possibilités. Ces possibilités sont évoquées au présent chapitre. Une typologie est introduite dans la littérature pour classifier les réacteurs.

2.3.2.1. Typologie de réacteur : séparés ou intégrés

Il existe des systèmes à réacteurs séparés ou intégrés. Dans le cas d'un système à réacteur intégré, la réaction a lieu au sein même du réservoir de stockage du réactif solide. Au contraire, dans le cas d'un réacteur séparé, un ou les deux réactifs sont transférés depuis des réservoirs de stockage vers le réacteur, siège de la réaction thermochimique [Figure 18].



Les principaux avantages et inconvénients des deux typologies de réacteurs sont présentés au tableau suivant [Tableau 9].

Réacteur	Avantages	Inconvénients
Intégré	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de transport du réactif solide donc pas de consommation associée [Perry 1999]. - Nécessité de deux réservoirs de stockage maximum (voire un seul) [Visscher 2005]. - L'air traverse une importante quantité de sel ce qui permet d'assurer un taux de réaction optimal. 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un volume de réaction important (d'un espace vide important réservé à la réaction au sein même du volume de stockage) [Visscher 2005]. - Dans le cas d'un système avec échangeur intégré, il y a plus de matière ce qui impacte l'inertie et le coût. - Généralement, le réacteur intégré est plus volumineux ce qui implique plus de pertes thermiques et plus d'inertie [Visscher 2005].
Séparé	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure maîtrise du process, en termes de transfert de masse et de chaleur [Zondag 2008a], [Kerskes 2011b], [Mette 2011] - Diminution du volume réservé pour la réaction [Tanguy 2009]. - On ne fait réagir que la quantité de produit dont on a besoin [Perry 1999]. - Possibilité de réduire les pertes de charge dans le réacteur par rapport à un lit fixe [Kerskes 2011b], [Mette 2011]. - Augmentation de la densité énergétique globale dans le cas d'un système de grande capacité. - Plus adapté dans le cas particulier du transport de chaleur par transport de matière réactive [Berthiaud 2007]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport des produits (et consommation d'énergie associée) et possibles pertes de matière à cause des fuites [Perry 1999] ou dégradation du produit [Kerskes 2011b], [Mette 2011]. - Risque que le solide réactif bloque ou endommage les parties mobiles du système [Perry 1999]. - Présence d'organes supplémentaire au sein du réacteur qui peut rendre l'ensemble de l'installation moins compacte dans le cas d'un stockage de capacité modérée. - Besoin d'ajuster le temps de séjour des réactifs dans le réacteur au temps de réaction [Perry 1999].

Tableau 9 : Avantages et inconvénients des réacteurs séparés et des réacteurs intégrés.

2.3.2.2. Les différents réacteurs solide/gaz

Les réacteurs solide/gaz se distinguent en fonction du mode de transfert de chaleur ou en fonction du mode de transport du solide [Perry 1999].

En ce qui concerne le mode de transfert de chaleur, on parle de transfert de chaleur direct ou indirect. Dans le cas des réactions qui nous intéressent, comme le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable, le transfert de chaleur indirect fait référence aux réacteurs où le phénomène principal de transfert de chaleur est la conduction. Inversement, le transfert de chaleur direct fait référence au phénomène de convection. Il y a bien évidemment des cas où les deux phénomènes, conduction et convection participent. Tous les réacteurs qui seront présentés par la suite peuvent

Chapitre 2

fonctionner avec un mode de chaleur direct ou indirect. Pour cette raison, le critère du mode de transport de solide est adopté pour classifier les réacteurs solide/gaz.

Pour mettre en contact un solide et un gaz, il existe trois grands types de lits : les lits à empilements, les lits fluidisés ou les lits transportés [Villermux 1979]. Dans chacune de ces familles, des différentes technologies de réacteur solide-gaz existent. Une classification des principaux réacteurs solide-gaz est présentée [Tableau 10].

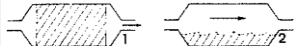
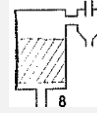
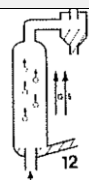
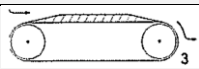

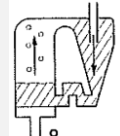
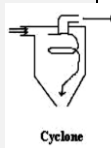
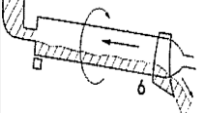
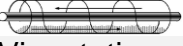
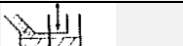
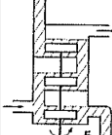

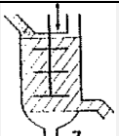
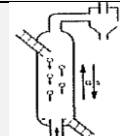
Lit à empilement	Lit fluidisé ou suspendu	Lit transporté
Lit fixe 	Lit fluidisé 	Transport pneumatique 
Lit mobile  Bande transporteuse  Haut-fourneau	Lit fluidisé circulant 	Cyclone 
Lit brassé  Four rotatif  Vis rotative   Four à sole	Lit soufflé 	
Lit vibré ou pulsé 	Lit tombant 	

Tableau 10 : Classification des principaux réacteurs solide-gaz [Villermux 1979], [Pardo 2013].

Les lits à empilement contiennent quatre types de technologies :

- les lits fixes : le lit de particules est traversé par un gaz et il n'y a pas de mouvement des particules ;
- les lits mobiles : le lit de particules est mis en mouvement sous l'effet d'une bande transporteuse ou de la gravité ;
- les lits brassés : le lit de particules est mis en mouvement à l'aide de rotation mécanique d'agitateur, d'un four tournant ou vis rotative ;
- les lits vibrés ou pulsés : le lit de particules est soumis à une force extérieure pour mettre en œuvre son mouvement.

Les lits fluidisés ou suspendus contiennent également quatre types de technologies :

Chapitre 2

- les lits fluidisés ou lit bouillonnant : le lit de particules est mis en suspension à l'aide d'un gaz vecteur ;
- les lits fluidisés circulants : le lit de particules est mis en suspension et en circulation à l'aide d'un gaz vecteur. La vitesse est plus élevée que dans le cas d'un lit fluidisé simple ;
- les lits soufflés ou à jet : le lit de particules est mis en suspension non uniforme à l'aide d'un gaz vecteur, des particules sont expulsées et d'autres retombent dans le lit ;
- les lits tombants ou four à chute : le lit de particules est mis en mouvement grâce à la gravité. L'écoulement du gaz est à co-courant ou à contre-courant.

Les lits transportés contiennent deux types de technologies :

- le lit transporté : le lit de particules est transporté à l'aide d'un gaz à fort débit. Le gaz et les particules circulent donc à co-courant ;
- le cyclone : c'est un appareil généralement utilisé pour la séparation de particules solides présentes dans un gaz, il peut aussi être utilisé en tant que réacteur chimique.

La [Figure 19] indique les domaines d'utilisation des différents réacteurs en fonction des plages de temps de séjour et du diamètre des particules.

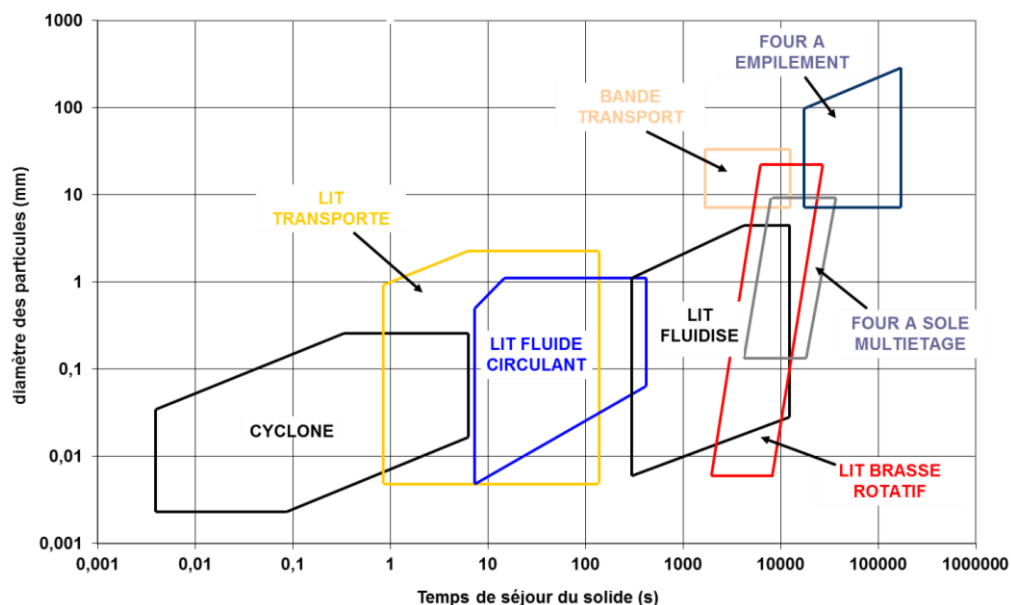


Figure 19 : Plages d'utilisation des différents types de réacteurs solide-gaz [Villiermaux 1979], [Pardo 2013].

D'après la [Figure 19] les réacteurs à empilement à grains sont mieux adaptés aux réactions lentes (quelques heures) tandis que les réacteurs à lits transportés sont mieux adaptés aux réactions très rapides (de la seconde à la minute) [Villiermaux 1979].

La connaissance des tailles des particules ainsi que du temps de réactions (cinétique) des produits est nécessaire pour déterminer la géométrie du réacteur à l'aide des critères de [Villiermaux 1979].

[Perry 1999] donne un retour d'expérience des différents réacteurs pour des produits granulaires. Les réacteurs rotatifs et les réacteurs gravitaires, où le solide tombe sous forme de « spray », ne sont pas adaptés. En ce qui concerne les lits fluidisés et les réacteurs à transport pneumatique, [Perry 1999] avance que le solide risque de se fractionner.

Pour des applications dans le domaine résidentiel individuel, le lit fixe semble l'option la mieux adaptée. En effet, le lit fixe nécessite beaucoup moins de maintenance que tous les autres réacteurs. Dans le domaine industriel ou résidentiel collectif, les réacteurs séparés peuvent être intéressants car des moyens de maintenances permettent de palier aux problèmes techniques inhérents aux pièces mécaniques en mouvement.

2.3.3. Etat de l'art des prototypes fonctionnant en air humide

Bien que l'étude des systèmes de stockage thermochimique fonctionnant en air humide soit beaucoup plus récente que les systèmes en basse pression, les difficultés technologiques, moindres qu'en vapeur pure, ont permis qu'un certain nombre de prototypes de stockage soient étudiés. Ce paragraphe contient aussi des informations sur des prototypes d'adsorption fonctionnant à l'air humide pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment dans le cas de la basse pression (2.2.3), à savoir : 1) les similitudes technologiques des prototypes dû à l'utilisation d'un matériau réactif solide ; 2) l'inspiration réciproque pour le développement des prototypes et 3) l'utilisation des matériaux composite.

Un prototype construit par le **CETHIL** (Centre de Thermique de Lyon) et **EDF R&D** a été construit suite aux travaux effectués afin de caractériser le matériau réactif (MgSO_4 +zéolite 13X). Le prototype de 7 litres contenant 5 kg de matériau composite (15% en masse de MgSO_4) a été testé. La densité énergétique du prototype était de 90 kWh/m^3 . Le débit d'air utilisé était de $20 \text{ m}^3/\text{h}$. La température en entrée du réacteur était 20°C et l'humidité 50%. Dans ces conditions, la puissance maximale libérée lors de l'hydratation était de 64 W [Hongois 2011a].

ECN a aussi travaillé sur des prototypes thermochimiques et sur des différents types de réacteurs possibles. En ce qui concerne les travaux sur des réacteurs les études préliminaires de [Zondag 2009a], [Zondag 2009b] montrent l'intérêt de s'orienter vers un réacteur séparé avec une géométrie autre que le lit fixe permettant d'améliorer les coefficients de transfert thermique. Un certain nombre de concepts a été proposé [Figure 20]. Néanmoins, ces concepts n'ont pas encore été testés expérimentalement.

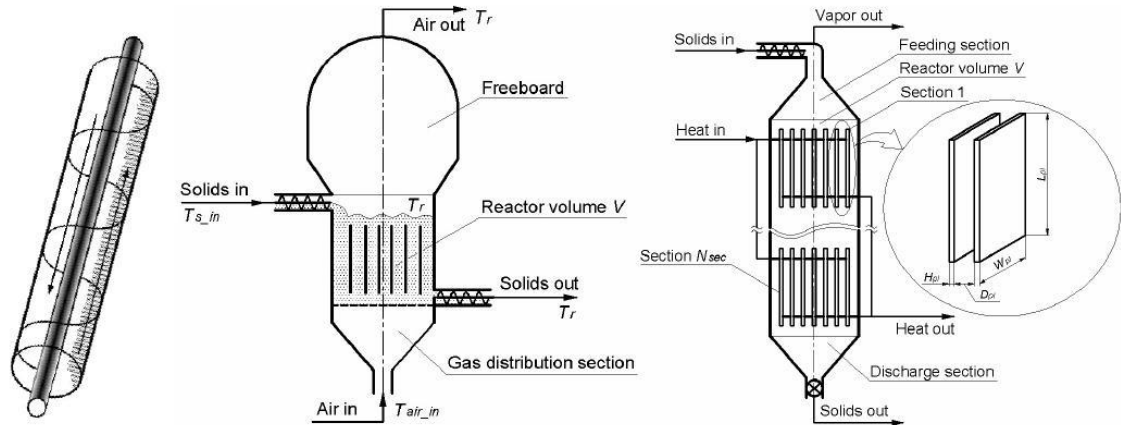


Figure 20 : Concepts de réacteurs séparés proposés par [Zondag 2009a], [Zondag 2009b].

Concernant les tests effectués par ECN, le matériau réactif utilisé est le MgCl_2 et en particulier l'équilibre (6/4). Un prototype de 10 litres fonctionnant avec 3,6 kg de réactif a été construit initialement [Zondag 2011]. Ce prototype a été amélioré une première fois [Zondag 2012]. Puis, un autre prototype de 17 litres a été testé [Zondag 2013]. Le débit d'air utilisé était de 500 l/min. Pour la réaction d'hydratation, la pression partielle de l'air à l'entrée du réacteur était limitée à 1200 Pa. Dans ces conditions, une puissance maximale de 50 W a été mesurée. La perte de charge générée par la réaction d'hydratation était comprise entre 50 et 110 Pa. Le COP (coefficient de performance) enregistré était de 12 et, selon [Zondag 2013], il peut encore être amélioré et atteindre la valeur de 30.

Les équipes d'ITW travaillent également sur les systèmes ouverts. Plusieurs prototypes ont été réalisés et testés à différentes phases de développement par les équipes d'ITW. Des matériaux d'adsorption et de chimisorption (sels purs et matériaux composites) sont étudiés et testés.

MONOSORP est le premier prototype réalisé par ITW [Kerskes 2006], [Bales 2008]. Il s'agit d'un prototype d'adsorption fonctionnant avec de la zéolite 4A. La particularité du prototype en question était la mise en forme du matériau réactif. La zéolite a été extrudée [Mette 2012] et des canaux de passage d'air ont été formés dans le block de zéolite dans le but de faciliter le passage de l'air.

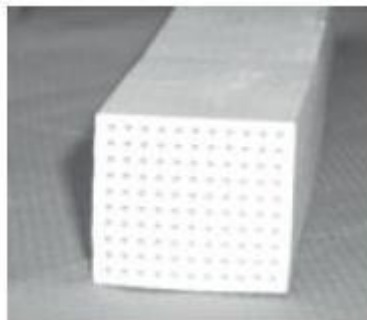


Figure 21 : Mise en forme du matériau réactif dans le projet MONOSORP [Mette 2012].

Ensuite, des travaux expérimentaux sur 100 g de MgSO_4 , et de CuSO_4 avec un réacteur cylindrique de 3,5 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur [Bertsch 2009]

ont été menés. Des tests avec le même dispositif mais avec des matériaux composites (Zéolite 4A+MgSO₄) [Kerskes 2010] ont été effectués. Suite à cela, un prototype plus conséquent a été construit [Kerskes 2011a], [Kerskes 2011b], [Mette 2011]. Ce prototype a été testé avec deux zéolites différentes [Kerskes 2011a], [Kerskes 2012].

La particularité de ce prototype est le réacteur, qui est le seul fonctionnant sur le principe du réacteur séparé [Kerskes 2011b], [Mette 2011], [Kerskes 2012] [Figure 22]. Le matériau réactif arrive par le haut et ressort après la réaction par le bas. Le flux d'air arrive latéralement et il est distribué sur toute la hauteur du réacteur. Un échangeur air-eau ou air-huile est également intégré au réacteur. Le flux d'air est inversé entre l'hydratation et la déshydratation. Concernant le solide réactif ce réacteur peut fonctionner en trois modes : 1) comme un lit fixe classique, 2) comme un lit gravitaire continu et 3) comme un lit gravitaire en mode batch [Mette 2011]. Ce troisième mode de fonctionnement correspond à un mode intermédiaire entre les deux premiers. Le fonctionnement comme lit gravitaire en mode batch est l'utilisation la plus intéressante selon une étude de simulation [Mette 2011]. L'énergie libérée lors d'un fonctionnement en lit gravitaire continu est plus importante qu'en lit fixe selon cette même étude. Néanmoins, d'un point de vu pratique le fonctionnement en lit fixe continu est très sensible au contrôle des conditions d'entrée au niveau du réacteur et surtout il nécessite un flux d'air homogène pour des vitesses de passage faibles [Mette 2011]. Tout cela conduit à l'adoption de la solution intermédiaire, c'est-à-dire l'utilisation du réacteur comme un lit gravitaire en mode batch.

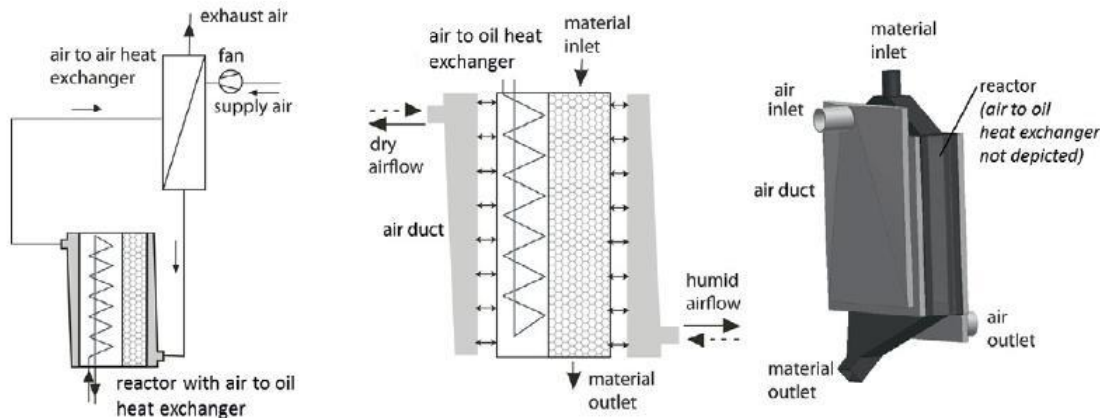


Figure 22 : Le réacteur séparé construit par ITW [Kerskes 2012].

Le matériau réactif s'écoule gravitairement depuis le réservoir de stockage jusqu'au réacteur. Au niveau du réacteur, le matériau est bloqué par une trappe qui se trouve à la sortie du réacteur. La réaction a lieu au sein du réacteur de la même manière que dans un lit fixe. La géométrie du réacteur et le flux d'air sont tels que la quantité de matériau placé au point inférieur du réacteur réagit en premier. La réaction est d'abord achevée pour cette quantité de matériau. Lorsque la réaction est terminée la trappe s'ouvre et le solide ayant complètement réagi est évacué par le bas du réacteur par gravité et une nouvelle quantité de sel arrive en haut pour remplacer la quantité de sel évacué. Le matériau ayant réagi est transporté au réservoir de stockage par le biais d'une pompe à vide. Ce réservoir est composé de deux parties séparées par une paroi souple afin de ne pas mélanger les réactifs hydratés et

déshydratés. Les tests expérimentaux effectués avec le réacteur ont eu lieu de cette manière [Kerskes 2011b], [Kerskes 2012]. Le réacteur dispose d'une capacité de 20 litres. Les performances du prototype sont données au [Tableau 11].

L'écoulement homogène du solide réactif au sein du réacteur sans l'apparition de zones mortes est un point central pour ce genre de réacteur. Cette question est étudiée par [Kerskes 2011b]. Le sel coule plus vite au centre du réacteur et moins vite sur les bords. Le résultat est l'apparition des zones mortes en forme de V. L'utilisation de composant de guidage permet de régler le problème selon la même étude.

Récemment une autre étude a été présentée par ITW [Mette 2013] avec des tests expérimentaux effectués sur une zéolite disposée en lit fixe au sein d'un réacteur de 200 ml. L'objectif principal de cette étude est d'étudier l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau du flux d'air humide sur le déroulement de la réaction de déshydratation de la zéolite.

En collaboration avec le CEA, le laboratoire **PROMES** a développé et testé un prototype contenant 400 kg de bromure de strontium [Michel 2012a]. La géométrie du réacteur adopté était le lit fixe à plusieurs étages [Figure 23] où l'ensemble des étages réagit simultanément. Ce prototype a été construit suite à des travaux [Michel 2012b] effectués sur une petite quantité de sel réactif pour mieux comprendre les phénomènes de transfert (perméabilité etc.). Le prototype avait la forme d'un cube et il était constitué de plusieurs tiroirs contenant le matériau réactif. La densité énergétique de chaque tiroir était de 388 kWh/m^3 . La densité énergétique apparente du prototype (hors l'isolation) était de 190 kWh/m^3 et sa capacité de stockage de 105 kWh. Cinq cycles ont été effectués avec ce prototype, ayant montré une assez bonne stabilité du matériau. De plus, des niveaux de puissance de l'ordre du kW ont été enregistrés lors de l'hydratation et de la déshydratation même si l'amplitude des puissances évolue avec le temps durant la réaction. Le prototype testé par [Michel 2012a] a démontré la faisabilité d'un système thermochimique de stockage inter-saisonnier pour des applications liées au bâtiment.

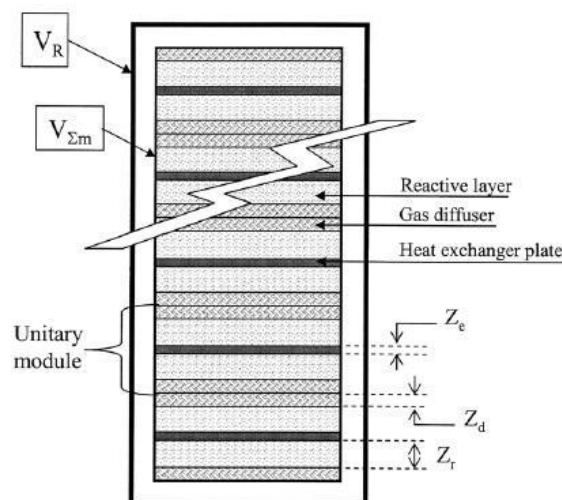


Figure 23 : Réacteur à lit fixe [Mauran 2008].

Chapitre 2

Le [Tableau 11] récapitule les données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant à l'air humide.

Réactif	Conditions de fonctionnement	Niveau de puissance	Capacité de stockage	Densité énergétique	Géométrie du réacteur et autres informations	Référence
Zéolite 13X + MgSO ₄	Charge : T _e =140°C w _e = 0 g _{eau} /kg _{as} Décharge : T _e = 20°C w _e = 7,3 g _{eau} /kg _{as} T _{s_max} = 45°C	Décharge : 64 W	3,2 kWh	Lit réactif : 166 kWh/m ³ Prototype : 90 kWh/m ³	Lit fixe	CETHIL [Hongois 2011a]
MgCl ₂ /H ₂ O	Charge 110°C Décharge : 35°C	-	3,6 kWh	Lit réactif : 1 kWh/kg	Lit fixe	ECN [Zondag 2011]
MgCl ₂ /H ₂ O	Charge : T _e =130°C w _e = 7,5 g _{eau} /kg _{as} Décharge : T _e = 50°C w _e = 7,5 g _{eau} /kg _{as} T _{s_max} = 64°C	-	-	Lit réactif : 277,8 kWh/m ³ Prototype : 138,9 kWh/m ³	Lit fixe ; COP : 12 ; Possibilité d'atteindre un COP 30	ECN [Zondag 2012], [Zondag 2013]
SrBr ₂ /H ₂ O	Charge : T _e =80°C w= 15,7 g _{eau} /kg _{as} Décharge : T _e = 25°C w _e = 6,2 g _{eau} /kg _{as} T _{s_max} = 35°C	-	102,5 kWh	Lit réactif : 388 kWh/m ³ Prototype : 190 kWh/m ³	Lit fixe ; 5 cycles effectués	PROMES [Michel 2012a]
Zéolite 4A/H ₂ O	Décharge : T _e = 17°C w _e = 5,5 g _{eau} /kg _{as} T _{s_max} = 37°C	-	-	- Capacité de 20 l	Lit gravitaire en mode batch avec renouvellement du réactif : 2 l tout les 20 min	[Kerskes 2011b]

Chapitre 2

Réactif	Conditions de fonctionnement	Niveau de puissance	Capacité de stockage	Densité énergétique	Géométrie du réacteur et autres informations	Référence
Zéolite 13X/H ₂ O	Charge : $T_e=150^{\circ}\text{C}$ Décharge : $T_e=23^{\circ}\text{C}$ $w_e=6,9 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$ $T_{s_max}=58^{\circ}\text{C}$	Décharge : 750 W	-	- Capacité de 20 l	Lit gravitaire en mode batch	[Kerskes 2012]
Zéolite/H ₂ O	Charge : $T_e=130$ et 180°C $w=6,9 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$ et $T_e=130$ et 180°C $w=0,92 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$ Décharge : $T_e=20^{\circ}\text{C}$ $w_e=6,9 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$ $T_{s_max}=45^{\circ}\text{C}$	-	-	- Capacité de 200 ml	Lit fixe	[Mette 2013]
Zéolite 4A/H ₂ O	Charge : 180°C Décharge : 35°C	Charge : 2-2,5 kW à 180°C Décharge : 1-1,5 kW à 35°C	12 kWh	Lit réactif: $160 \text{ kWh}/\text{m}^3$ Prototype : $120 \text{ kWh}/\text{m}^3$	Lit fixe ;	ITW, MONOSOR P [Kerskes 2006], [Bales 2008]
Zéolite 13X/H ₂ O	Charge : 130°C Décharge : 65°C	Charge : 135 kW à 130°C Décharge : 135 kW à 65°C	1300 kWh	Lit réactif: $124 \text{ kWh}/\text{m}^3$	Lit fixe	ZAE [Hauer 2002], [Hauer 2007]

Tableau 11 : Données sur les prototypes de stockage thermochimique fonctionnant à l'air humide.

Malgré les différentes propositions et les atouts potentiels théoriques des différents types de réacteur séparés, les contraintes de simplicité liées au domaine de l'habitat font que le lit fixe est la solution technologique la plus souvent retenue. Les résultats des différents prototypes montrent que la solution du stockage thermochimique peut fournir des performances très intéressantes. Néanmoins, l'amélioration de ces performances passe par la compréhension des phénomènes de transfert thermique et massique. Ces phénomènes et les équations qui les décrivent sont présentés au paragraphe suivant.

2.3.4. Les phénomènes de transfert

Ce paragraphe traite des phénomènes de transfert mis en jeu lors des réactions. Les phénomènes liés à la géométrie du lit fixe sont étudiés plus particulièrement. Il s'agit d'une problématique multi-échelle [Figure 24].

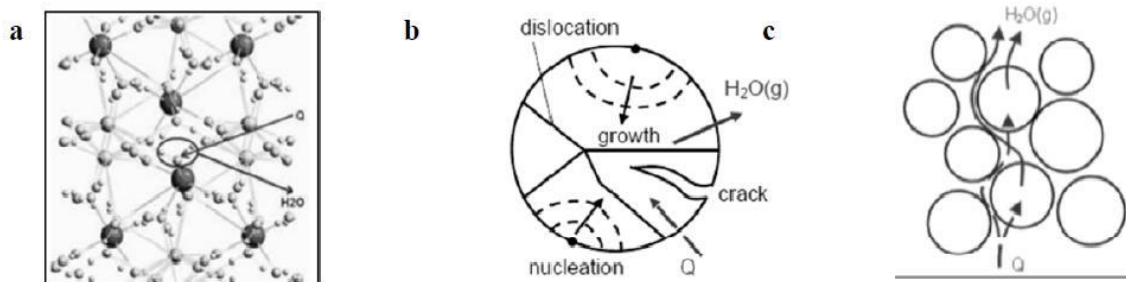


Figure 24 : Différentes échelles de déroulement des phénomènes, a) l'échelle du cristal, b) l'échelle du grain, c) l'échelle du lit réactif.

La réaction d'hydratation/déshydratation peut être considérée de manière différente aux trois niveaux schématiquement représentés à la [Figure 24]. Les phénomènes qui ont lieu à chacune des trois échelles interagissent entre elles.

Notre attention sera principalement portée sur l'échelle du lit réactif. Dans le cas où le lit réactif est un lit fixe, ce lit constitue un milieu poreux.

2.3.4.1. Transfert massique

Le transfert de masse au sein d'un milieu poreux est gouverné par deux mécanismes : les transferts diffusifs et convectifs. Les origines de ces écoulements sont diverses : le gradient de pression totale, le gradient de pression partielle, le gradient de concentration ou encore une combinaison de ces différents gradients. La combinaison de ces deux mécanismes entraîne des écoulements variés en fonction de la structure du milieu et des conditions de pression et de température. On peut citer notamment, la diffusion de surface, la diffusion de Knudsen, la diffusion moléculaire ou encore les écoulements convectifs de type Darcy.

La modélisation d'un écoulement isotherme à travers un milieu poreux, c'est-à-dire la détermination des profils de vitesse et de pression à travers ce milieu, implique l'utilisation de quatre équations, deux équations d'état et deux équations bilan :

L'équation d'état du fluide

Cette équation relie la masse volumique du fluide à la température et à sa pression. Dans le cas d'un gaz parfait, elle a la forme :

$$\rho = \frac{M \cdot P}{R \cdot T} \quad [\text{Équation 5}]$$

La viscosité du fluide

Cette équation détermine la viscosité du fluide en fonction de la température et de la pression. Dans la littérature, la loi de Sutherland [Sutherland 1893] est souvent proposée [Shapiro 1983].

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{T_0 + s_{su}}{T + s_{su}} \quad [\text{Équation 6}]$$

Avec μ_G la viscosité dynamique du gaz en Pa's, μ_{G0} sa viscosité à T_0 , T la température en K et s_{su} la température de Sutherland [Sutherland 1893].

L'équation de conservation de la masse

Il s'agit de l'équation de continuité.

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot \rho)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \cdot uv) \quad [\text{Équation 7}]$$

Avec uv la vitesse du gaz dans les pores.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement

La résolution de la loi de conservation de mouvement dans un milieu poreux est une opération délicate et difficile. Pour contourner le problème, une loi phénoménologique reliant la vitesse (uv) à la force à l'origine du flux de matière, c'est-à-dire le gradient de pression dans le cas d'un gaz, est généralement utilisée.

Les trois principaux régimes d'écoulement à travers le milieu poreux susceptibles d'être rencontrés dans les lits de sel réactifs étudiés dans cette thèse sont les suivants :

- L'écoulement laminaire visqueux (Darcy) ;
- L'écoulement diffusif (Knudsen) ;
- L'écoulement inertiel, pour des vitesses importantes.

Ces régimes dépendent de la pression, de la vitesse du gaz et de la taille moyenne des pores et d'un nombre adimensionné, appelé nombre de Knudsen (Kn).

Le nombre de Knudsen est donné par le rapport entre le libre parcours moyen du gaz (l_g) et le diamètre moyen des pores \bar{d}_p .

$$Kn = \frac{l_g}{\bar{d}_p} ; \text{ avec } l_g = \frac{k_B T}{\pi \sqrt{2} d^0 P} \quad [\text{Équation 8}]$$

La [Figure 25] présente schématiquement les deux premiers régimes d'écoulement (avec un régime intermédiaire) en fonction de la pression.

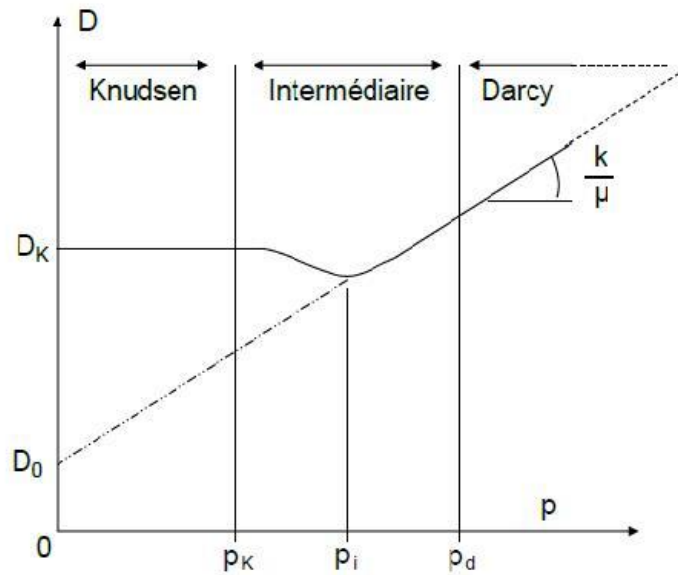


Figure 25 : Régimes d'écoulement pour un diamètre moyen des pores [Rambaud 2009].

Écoulement de type Knudsen

Il s'agit d'un écoulement diffusif qui correspond typiquement, au cas où $Kn > 10$. Lorsque la pression est faible, le libre parcours moyen est important par rapport au diamètre des pores ($\bar{d}_p \ll l_g$). Dans ce cas, les chocs entre la paroi et les molécules du fluide deviennent prépondérants par rapport aux chocs entre les molécules. La diffusivité de Knudsen décrit le comportement de l'écoulement. Son expression est donnée par la théorie cinétique des gaz et dépend du diamètre moyen des pores et de la vitesse quadratique du gaz.

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} \bar{d}_p \bar{u}_g \quad [\text{Équation 9}]$$

$$\text{Avec : } \bar{u}_g = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [\text{Équation 10}]$$

Écoulement intermédiaire

Ce régime est aussi appelé écoulement glissant. Il apparaît lorsque le nombre de Kn est compris entre 0.1 et 10. Pour des pressions intermédiaires, le libre parcours moyen des particules est de l'ordre du diamètre des pores. Dans ce cas, une perméabilité apparente (k en m^2) est introduite afin de prendre en compte le comportement de l'écoulement. Cette relation est la suivante :

$$k_{ap} = k \left(1 + \frac{b}{P} \right) \quad [\text{Équation 11}]$$

$$\text{Avec : } b = \frac{\mu D_{Kn}}{k} \quad [\text{Équation 12}]$$

La vitesse du gaz prend alors la forme:

$$u = -\frac{k}{\mu} \left(1 + \frac{b}{P}\right) \nabla P \quad [\text{Équation 13}]$$

Certaines études [Jones 1972] ont tenté de relier le coefficient b, appelé aussi coefficient de Klinkenberg avec la perméabilité.

Ecoulement de type Darcy

C'est un écoulement laminaire visqueux, typiquement lorsque $Kn < 0.1$. Il s'agit d'un régime d'écoulement présent quand la pression est assez élevée et par conséquent le libre parcours moyen est faible par rapport à la taille des pores ($\bar{d}_p \gg l_g$). Les chocs entre les molécules du fluide sont donc prédominants. L'écoulement est visqueux et la vitesse du fluide est donnée par la loi de Darcy. Dans le cas des gaz, la gravité peut être négligée et la loi de Darcy a la forme suivante :

$$uv = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad [\text{Équation 14}]$$

Avec k la perméabilité du milieu en m^2 .

Ecoulement inertiel

La loi de Darcy est valable uniquement sur une gamme donnée. Cette gamme est définie par le nombre de Reynolds (Re). Lorsque la vitesse superficielle et par conséquent le Reynolds augmentent, les effets d'inertie tendent à s'opposer à l'écoulement. L'écoulement est alors appelé inertiel. La loi de Darcy est donc modifiée. La loi qui relie le comportement de l'écoulement dans ce cas a été proposée par [Forchheimer 1901]. Cette loi a la forme :

$$-\vec{\text{grad}} P = \frac{k}{\mu} \vec{u} + \frac{\rho}{I_0} \vec{u} u \quad [\text{Équation 15}]$$

Cette loi a été légèrement modifiée par [Ergun 1952].

La gamme de Reynolds où la loi de Darcy s'applique est un point important. Une récente étude [Comiti 2000] montre que pour $Re < 4$, les effets d'inertie sur la perte de charge ne dépassent pas 5% et par conséquent, elle propose que la loi de Darcy s'applique pour $Re < 4$. Selon cette étude, la loi de Forchheimer-Ergun s'applique pour des nombres de Reynolds compris entre 4 et 180 [Figure 26].

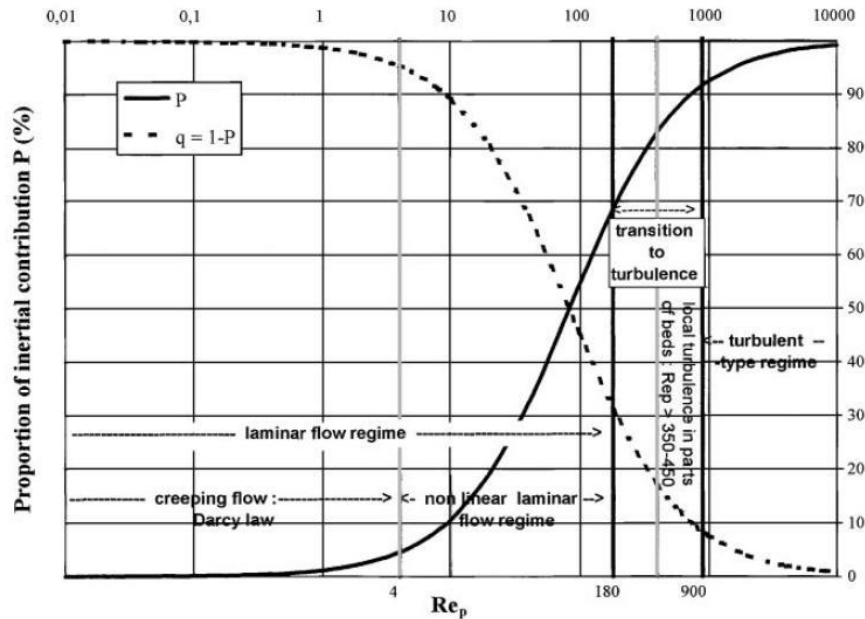


Figure 26 : Régime d'écoulement en fonction du Reynolds [Comiti 2000].

2.3.4.2. Transfert thermiques

Les trois modes de transfert thermique pour un milieu poreux en présence d'un gaz réactif sont : la conduction, la convection et le transfert par rayonnement. Le transfert par rayonnement peut être négligé à cause de la gamme de température relativement basse (10 à 90°C) où les réactions en question ont lieu.

Il a été démontré que, pour les systèmes à basse pression, le mode de transfert de chaleur prédominant est la conduction [Olivès 1999]. Dans ce cas, la convection peut être négligée.

Pour les systèmes fonctionnant en air humide, rien ne nous permet à priori de négliger un des deux modes de transfert de chaleur.

Le transfert conductif

Le transfert conductif représente le transfert de chaleur entre deux particules solides. La loi de Fourier caractérise la densité du flux de chaleur traversant un matériau hétérogène.

$$\vec{\phi}_{cd} = -\lambda_{eff} \cdot S_{ech_cd} \nabla T ; [W] \quad [\text{Équation 16}]$$

Avec λ_{eff} la conductivité thermique effective du lit de matériau réactif et S_{ech_cd} la surface d'échange entre les particules solides.

Une corrélation est proposée dans la littérature pour déterminer cette conductivité pour des cas de milieux poreux composés d'un seul constituant [Archie 1942]. Cette corrélation a été validée par [Olivès 2001]. Elle a été aussi utilisée par [Michel 2012a] pour un système thermochimique fonctionnant en air humide.

Chapitre 2

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \cdot (1 - \varepsilon)^\zeta \quad [\text{Équation 17}]$$

Avec λ_s la conductivité thermique (W/K·m) des grains de sel, ε la porosité du milieu poreux et ζ le degré de consolidation (« cementation factor » en anglais), qui reflète la tenue mécanique du matériau. Ce coefficient est généralement compris entre 1 et 4. Pour des milieux poreux granulaires, il est couramment admis que le degré de consolidation est d'environ 1,5.

Le transfert convectif

Le transfert convectif représente le transfert de chaleur entre le flux d'air et le solide réactif.

$$\vec{\varphi}_{cv} = S_{ech_cv} \cdot h_{cv} \cdot \Delta T ; [W] \quad [\text{Équation 18}]$$

Avec S_{ech_cv} la surface d'échange entre le solide et l'air, h_{cv} le coefficient de transfert de chaleur (W/K·m²) et ΔT la différence de température entre le solide et l'air. Toute la difficulté dans ce cas consiste à identifier la corrélation pour obtenir h_{cv} . [Schweich 2001] a recensé plusieurs corrélations disponibles dans la littérature.

Expressions	Conditions	Références
$Sh = 2 + 1,8Re^{0,5} Sc^{1/3}$, $Nu = 2 + 1,8Re^{0,5} Pr^{1/3}$		[Kunii 1969]
$F = 0,664 \sqrt{1 + \left[\frac{0,0557 Re^{0,3} Pr^{2/3}}{1 + 2,44(Pr^{2/3} - 1) Re^{-0,1}} \right]^2}$ $Nu^* = 2 + \frac{F}{\sqrt{\varepsilon}} Re^{1/2} Pr^{1/3}$, $Nu = Nu^* [1 + 1,5(1 - \varepsilon)]$		[Martin 1978]
$Nu = 2 + 1,1Re^{0,6} Pr^{1/3}$	$3 < Re < 3000$	[Wakao 1979]
$Sh = 0,983 Re^{0,59} Sc^{1/3}$ $Sh = 1,66 Re^{0,49} Sc^{1/3}$	$Re > 190$ $Re < 190$	[Yoshida 1962]
$Nu = \frac{0,255}{\varepsilon} Re^{0,665} Pr^{1/3}$	$Re > 100$ et $d_t/d_p > 8$	[Handley 1968]

Tableau 12 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique [Schweich 2001].

Avec :

$$Sh = k_D^0 \cdot d_p / D_m \quad [\text{Équation 19}]$$

$$Nu = h \cdot d_p / \lambda \quad [\text{Équation 20}]$$

$$Re = u \cdot d_p \cdot \rho / \mu \quad [\text{Équation 21}]$$

$$Pr = \mu \cdot c_p / \lambda \quad [\text{Équation 22}]$$

2.3.5. Les limites du fonctionnement en air humide

La limitation majeure du fonctionnement d'un système en air humide provient des conditions météorologiques.

Une faible humidité absolue extérieure en période hivernale conduit à la nécessité de véhiculer des quantités d'air humide importantes afin d'amener la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la réaction d'hydratation. La consommation électrique générée par la perte de charge au passage du flux d'air à travers le réacteur peut être un élément préjudiciable au dimensionnement du procédé. Inversement en période estivale une humidité absolue extérieure très importante influence le déroulement de la réaction à travers l'influence sur la cinétique de la réaction.

Or, l'écart entre les conditions de l'air à l'entrée du réacteur et la position de la courbe d'équilibre du sel réactif joue un rôle important pour le déroulement de la réaction.

En hiver, si l'humidité disponible est suffisante, la vapeur d'eau qui réagit peut être considérée gratuite d'un point de vue énergétique. Dans le cas contraire, une humidification de l'air peut s'avérer nécessaire afin de satisfaire les besoins. Il est alors nécessaire que l'enthalpie de réaction du réactif soit supérieure au coût énergétique de l'humidification ($L_{\text{vap}} = 2540 \text{ kJ/kg} = 45,72 \text{ kJ/mol}$) afin que le bilan énergétique soit positif. Ceci a déjà été remarqué par [Levitskij 1996]. De plus, comme une grande partie de l'énergie issue de la réaction est utilisée pour l'évaporation de l'eau, l'usage d'un humidificateur implique une augmentation considérable de réactif solide.

Ces difficultés peuvent être en partie surmontées avec une intégration intelligente du système de stockage au procédé global comme on le verra au paragraphe suivant (2.4). Cette conception du procédé dans son ensemble est cruciale pour le déroulement de la réaction et pour les performances du procédé.

2.4. Intégration du système de stockage au procédé global

Indépendamment du choix d'un procédé à basse pression ou en air humide, l'intégration du système de stockage au procédé global et l'architecture du procédé sont des points cruciaux. Néanmoins, très peu de travaux systématiques et approfondis sont menés autour de cette problématique.

Le procédé de stockage thermochimique est composé du réacteur qui est intégré au sein d'un procédé de stockage. Ce procédé sera par la suite couplé au système de chauffage. L'architecture de l'ensemble est une problématique multi-échelle comparable au jeu de poupées russes [Figure 27]. L'ensemble repose sur le matériau réactif intégré au sein du réacteur.

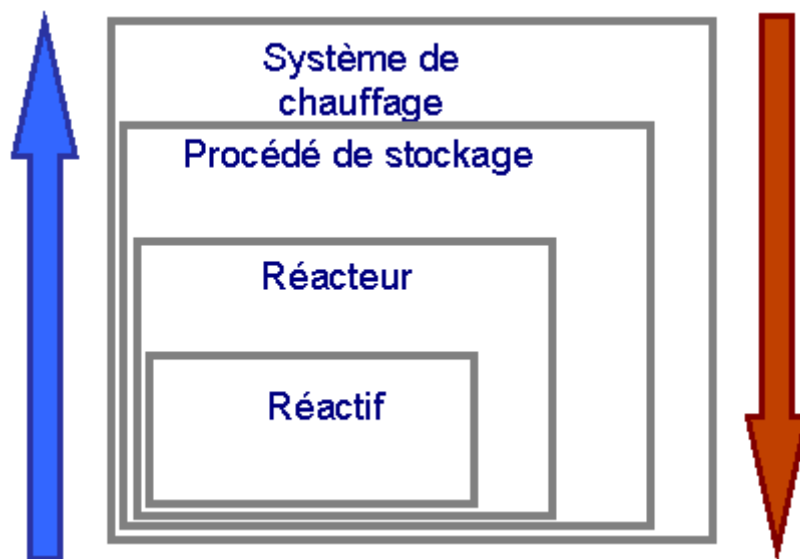


Figure 27 : Différentes échelles du procédé.

Le premier niveau, nommé système de chauffage, correspond à l'ensemble du système et englobe les différents sous-systèmes dont les émetteurs de chaleur et les panneaux solaires.

Différents émetteurs sont envisageables et se distinguent par le vecteur de transport de chaleur : air, eau ou parfois eau glycolée. Le choix du système de chauffage conditionne les niveaux de puissances et de températures requis. A titre d'exemple, un plancher chauffant nécessite de l'eau à une température de l'ordre de 35 °C pour assurer les besoins de chauffage. Alors que des radiateurs exigent un fluide caloporteur à 50-60 °C. Les radiateurs basse température sont d'autres systèmes qui demandent des niveaux de températures intermédiaires. Cependant, il a été montré que le système plancher chauffant est plus adapté pour le couplage avec un stockage thermochimique [Stitou 2010], [Tanguy 2011a]. Un système à vecteur air convient également car il fonctionne vers 30 °C pour répondre aux besoins de chauffage.

Pour des procédés thermochimiques à air humide, l'air sortant du réacteur pourrait être utilisé directement pour répondre aux besoins de chauffage. Cependant, pour des raisons sanitaires, le circuit aéraulique primaire (traversant le réacteur) est

préférentiellement séparé du circuit du système de chauffage. Une telle option impose l'utilisation d'un échangeur de chaleur entre les deux circuits.

Le second niveau [Figure 27] considéré est le procédé de stockage. Dans le cas d'un procédé de stockage thermochimique à basse pression, il est composé à minima du réacteur, de l'évapo-condenseur et d'un échangeur de chaleur au sein du réacteur [Figure 29]. Un procédé en air humide est, quant à lui, constitué à minima du réacteur, d'un ventilateur, éventuellement d'un humidificateur, d'un échangeur eau-air et/ou air-air [Figure 28] et d'un stockage de réactif dans le cas d'un réacteur dit séparé.

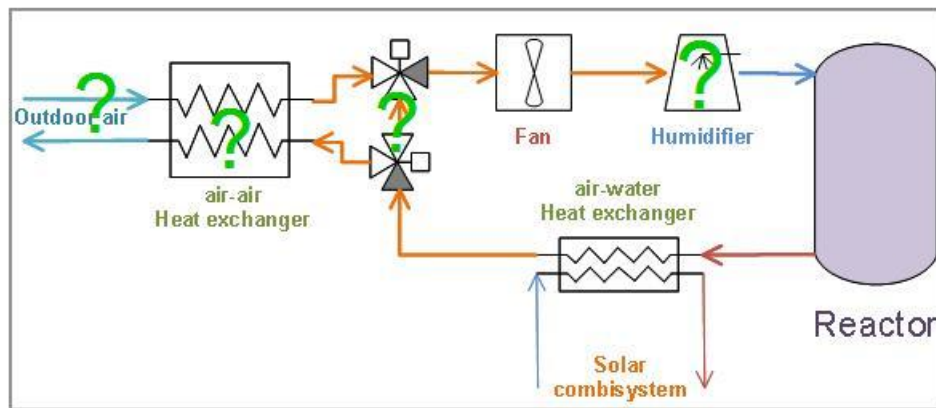


Figure 28 : Architecture de procédé en hydratation en air humide [Tanguy 2012].

Ce deuxième niveau inclut également l'intégration du réacteur au procédé de stockage. L'idée d'associer le système de stockage thermochimique au ballon d'eau chaude d'un système solaire combiné (SSC) [Figure 29] est avancée et étudiée par [Zondag 2008a], [Zondag 2009a], [Tanguy 2009], [Tanguy 2010], [Kerskes 2011b], [Mette 2011], [Hennaut 2012], [Mette 2012]. Ces études montrent l'intérêt d'un tel couplage qui consiste à utiliser un système préexistant (SSC), d'une part pour faciliter la régulation et la gestion du procédé et d'autre part pour bénéficier d'un indispensable stockage de courte durée. Or le réservoir d'eau présente des performances et un coût incomparable pour cet usage.

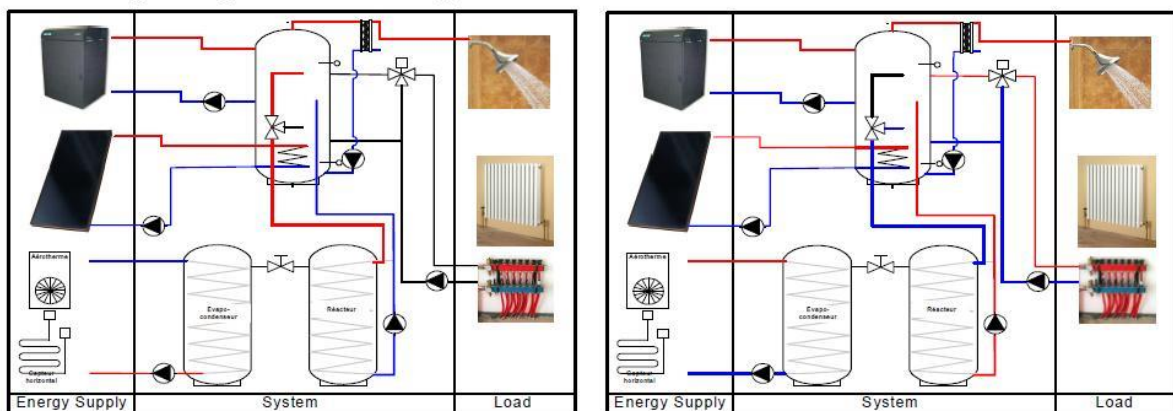


Figure 29 : Système solaire combiné connecté au stockage thermochimique (à gauche) en période estivale et (à droite) en période hivernale [Tanguy 2010].

Chapitre 2

Indépendamment de l'architecture du procédé, différents critères de performances peuvent être définis. Les études [Hauer 2008] et [Hauer 2009] recherchent les limites thermodynamiques des systèmes de stockage thermochimique. Une étude énergétique et exergetique de certains systèmes de stockage thermochimique a été effectué par [Abedin 2012a] et [Abedin 2012b] dans le but d'évaluer les rendements énergétiques et exergetiques pour certains prototypes.

D'un point de vue pratique, les critères suivants sont les plus importants pour l'évaluation du procédé aux différentes échelles considérées :

- la densité énergétique (DEC). Elle est définie comme la quantité d'énergie stockable ($E_{\text{stockable}}$) sur le volume considéré ($V_{\text{considéré}}$). Le volume dépend de l'échelle considérée.

$$DEC = \frac{E_{\text{réaction}}}{V_{\text{considéré}}} \quad [\text{Équation 23}]$$

$$\text{Où } E_{\text{réaction}} = n_{\text{sel}} \cdot \nu \cdot \Delta h_r^0$$

- le coefficient de performance (COP), est défini comme l'énergie extraite (E_{extraite}) sur l'énergie électrique consommée ($E_{\text{électrique consommée}}$) [Tanguy 2011a].

$$COP = \frac{E_{\text{extraite}}}{E_{\text{électrique consommée}}} \quad [\text{Équation 24}]$$

- le taux de valorisation (τ) qui est déterminé comme la quantité d'énergie extraite (E_{extraite}) par rapport à la quantité d'énergie fournie par la réaction ($E_{\text{réaction}}$) [Tanguy 2012]. Ce critère met en évidence qu'une partie de l'énergie fournie par la réaction n'est pas complètement utilisée à cause de l'efficacité des échangeurs.

$$\tau = \frac{E_{\text{extraite}}}{E_{\text{réaction}}} \quad [\text{Équation 25}]$$

- le rendement énergétique (η_1) est défini comme la quantité d'énergie extraite (E_{extraite}) par rapport à l'énergie fournie (E_{fournie}) moins les pertes (E_0).

$$\eta_1 = \frac{E_{\text{extraite}}}{E_{\text{fournie}} - E_0} \quad [\text{Équation 26}]$$

- [Tanguy 2011a] et [Tanguy 2012] définit un rendement énergétique (η_2) comme la quantité d'énergie extraite (E_{extraite}) par rapport à l'énergie fournie (E_{fournie}) sans prendre en compte les pertes comme le fait [Abedin 2012a] et [Abedin 2012b].

$$\eta_2 = \frac{E_{\text{extraite}}}{E_{\text{fournie}}} \quad [\text{Équation 27}]$$

Ces critères peuvent être considérés à chaque échelle du procédé [Figure 27]. Néanmoins, la définition de certains critères à certaines échelles n'a pas de sens. Le tableau suivant [Tableau 13] récapitule l'expression de chaque critère pour chaque

Chapitre 2

échelle. La [Figure 30] aide à la compréhension des définitions des critères présentés au [Tableau 13].

Echelle considérée	Réactif	Réacteur	Procédé de stockage (PS)	Procédé de chauffage (PC)
Critère	DEC	$\frac{E_{réaction}}{V_{solide}} \text{ (a)}$	$\frac{E_{réaction}}{V_{procédé}} \text{ (c)}$	$\frac{E_{réaction}}{V_{total}} \text{ (d)}$
	COP	$\frac{E_{réaction}}{E_{\text{électrique consommée réacteur}}} \text{ (e)}$	$\frac{E_{déstockée}}{E_{\text{électrique consommée PS}}} \text{ (f)}$	$\frac{E_{utile}}{E_{\text{électrique consommée PC}}} \text{ (g)}$
	T	-	$\frac{E_{déstockée}}{E_{réaction}} \text{ (h)}$	$\frac{E_{utile}}{E_{réaction}} \text{ (i)}$
	η_1	$\frac{E_{réaction}}{E_{in_réacteur} - E_{0_réacteur}} \text{ (j)}$	$\frac{E_{déstockée}}{E_{in_PS} - E_{0_PS}} \text{ (k)}$	$\frac{E_{utile}}{E_{in_PC} - E_{0_PC}} \text{ (l)}$
	η_2	$\frac{E_{réaction}}{E_{in_réacteur}} \text{ (j)}$	$\frac{E_{déstockée}}{E_{in_PS}} \text{ (k)}$	$\frac{E_{utile}}{E_{in_PC}} \text{ (l)}$

(a) Appelé aussi densité maximale-intrinsèque (DECmax) parce que le solide est considéré comme un bloc non-poreux.

(b) Le volume total du réacteur est considéré. Noter que pour un lit fixe multi-étage, la densité de l'étage ou de la couche de sel peuvent aussi être définie.

(c) Le volume du procédé de stockage est ici pris en compte (volume du ventilateur, d'un autre réservoir de stockage pour un réacteur séparé etc.)

(d) Le volume du système de chauffage est considéré.

(e) Où $E_{réaction}$ est l'énergie dégagée par la réaction et seule la consommation électrique liée aux pertes de charge au sein du réacteur ($E_{\text{électrique consommée réacteur}}$) est considérée.

(f) Où $E_{déstockée}$ est l'énergie déstockée et seule la consommation électrique liée par le procédé de stockage ($P_{\text{électrique consommée PS}}$) est considérée. Ainsi, la consommation électrique occasionnée par un éventuel transport de solide et les pertes de charge du circuit aéraulique du procédé de stockage (dont le réacteur) sont ici pris en compte.

(g) Toute la consommation électrique occasionnée par le procédé de chauffage ($P_{\text{électrique consommée PC}}$) est considérée et inclut donc également la consommation électrique occasionnée par les pertes de charge de l'ensemble du circuit aéraulique.

(h) Il s'agit de l'énergie dégagée au niveau du procédé de stockage (c'est-à-dire $E_{déstockée}$, l'énergie déstockée) par rapport à l'énergie fournie par la réaction.

(i) Il s'agit de l'énergie fournie par le système de chauffage (E_{utile}) par rapport à l'énergie de la réaction.

(j) On considère ici l'énergie de la réaction, l'énergie fournie au réacteur et les pertes thermiques au niveau du réacteur ($E_{0_réacteur}$).

(k) On considère ici les bilans énergétiques au niveau du procédé de stockage : l'énergie déstockée, l'énergie fournie et les pertes thermiques.

(l) Idem sur le procédé de chauffage.

Tableau 13 : Expression des critères des performances à différents échelles du procédé.

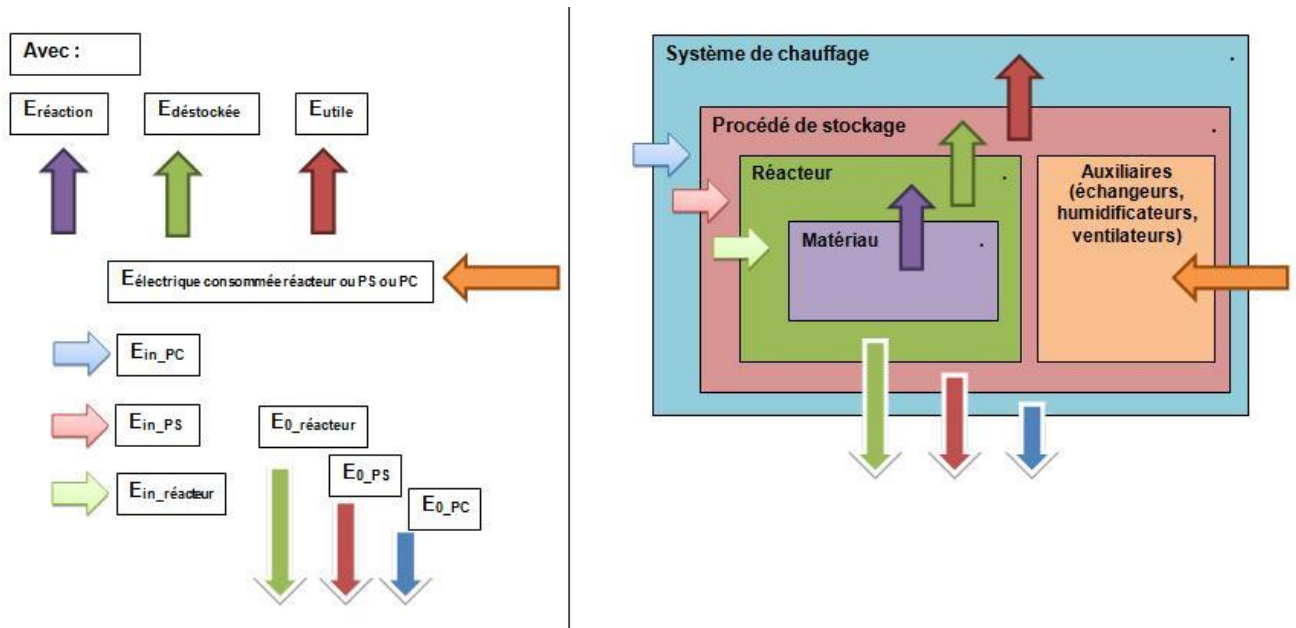


Figure 30 : Schéma-aide à la compréhension des définitions des critères présentés au [Tableau 13].

Il est important de noter que le COP, le taux de valorisation et le rendement peuvent aussi être calculés sur les puissances instantanées. On parlera alors de COP, taux de valorisation et rendement instantanés.

L'optimisation simultanée de tous ces critères est une opération délicate, car différents critères sont en compétition entre eux. Par exemple, l'optimisation de la densité nécessite la diminution du volume mais cela conduit à une augmentation de la perte de charge et par conséquent à une baisse du COP.

Les travaux de [Tanguy 2011a], [Tanguy 2012] proposent des comparaisons détaillées et approfondies de différentes solutions possibles d'architecture de procédés dans le but d'évaluer certains des critères présentés précédemment. Les architectures de procédés considérées combinent ou non l'utilisation d'un humidificateur, l'utilisation de l'air extérieur et la recirculation de l'air [Figure 28].

La phase d'hydratation a été identifiée comme critique pour le déroulement du procédé. La phase de déshydratation semble être moins critique à cause de l'excès de la ressource solaire estivale. Les conditions météorologiques influencent les performances mais l'architecture du procédé est identifiée comme le paramètre principal d'influence des performances. Le [Tableau 14] présente certains résultats de ces travaux pour différentes architectures possibles. Il apparaît que certains critères comme le COP instantané et le taux de valorisation ont une évolution antagoniste. De plus, la forte influence de l'architecture du procédé est mise en évidence.

Chapitre 2

Configuration	Circuit fermé	Circuit ouvert avec humidificateur	Circuit ouvert	Circuit ouvert avec recirculation
Composants en plus du ventilateur, du réacteur et de l'échangeur eau/air	- Humidificateur	- Humidificateur - Echangeur air/air	- Echangeur air/air	- Echangeur air/air - Recirculation
COP _{instantané}	11	9,6	8,2	6,8
taux de valorisation (τ)	37%	53%	80%	90%

Tableau 14 : Exemple de comparaison des critères de performances pour différentes architectures de procédé, résultats de simulation issu de [Tanguy 2012].

Ces études montrent également que les caractéristiques du réacteur, comme l'énergie dégagée par la réaction, l'énergie transférée du solide au flux d'air et la perte de charge générée par le matériau lors de la réaction ont un rôle central pour l'optimisation de ces critères.

Ceci amène au troisième niveau d'étude de la [Figure 27], c'est-à-dire au réacteur. Ses performances et les éventuelles limitations en termes de transfert thermique et massique sont donc extrêmement importantes pour l'optimisation de ces critères. Pour cette raison, les études sur le réacteur thermochimique présentent un intérêt significatif et constituent le sujet de cette thèse.

Le dernier niveau de cette approche [Figure 27] concerne le matériau réactif. Les études autour de cet aspect ont été abordées au cours de ce chapitre au paragraphe (2.2.2).

Pour conclure ce paragraphe, il est important de souligner que l'utilisation du stockage thermochimique dépend également des critères économiques. Des études autour du sujet ont été menées [Hauer 2008], [Hauer 2010], [Zondag 2010], [Kerskes 2011c]. Les résultats de ces études sont à prendre avec précaution à cause du stade embryonnaire de développement du stockage thermochimique d'un point de vue industriel. Néanmoins, comme pour tout investissement, la durée de vie de l'installation, le nombre de cycle annuel envisagé et l'évolution des prix des autres sources d'énergie jouent un rôle central d'un point de vue économique. De plus, il semble que le prix du matériau et sa durée dans le temps impacte fortement les calculs économiques concernant le stockage thermochimique. Pour cette raison, les études sur la stabilité et la cyclabilité du matériau réactif au sein d'un réacteur ont une importance capitale.

2.5. Conclusions et choix

Ce chapitre a permis de présenter à la fois les différents choix technologiques possibles et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des réactions thermochimiques. Un état de l'art des travaux effectués dans le domaine a aussi été dressé.

A partir de cet état de l'art, des choix ont été réalisés pour ce travail de doctorat. Ces choix sont :

- **Procédé fonctionnant en air humide.** La basse pression présente un certain nombre de difficultés technologiques difficilement conciliables avec les objectifs de coût. Le fonctionnement en air humide pose beaucoup moins de contraintes technologiques et par conséquent laisse espérer des coûts significativement moins élevés permettant d'entrevoir un développement du marché.
- **Matériau réactif.**
 - Un premier arbitrage concerne **l'utilisation d'un matériau composite**. Même si l'utilisation de ces matériaux semble être une possibilité d'améliorer les propriétés de transfert leur utilisation n'a pas été adoptée. En effet, les densités énergétiques de ces matériaux sont moindres par rapport à celles des sels thermochimiques purs. De plus, les matériaux composites nécessitent de températures beaucoup plus importantes pour la réaction de déshydratation (température en général supérieur à 100°C).
 - **Le ou les sels thermochimiques** doivent être choisis. L'étude bibliographique montre qu'aucun sel réactif ne présente l'ensemble des caractéristiques idéales pour le stockage inter-saisonnier. Mais le but de ce travail est d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu lors des réactions thermochimiques afin d'optimiser le procédé de stockage. Le matériau est donc une donnée d'entrée et non l'objectif de recherche. Il convient d'établir alors une méthodologie applicable pour tous les couples réactifs à condition de connaître les caractéristiques physico-chimiques du sel en question. L'**alun de potassium ($KAl(SO_4)_2$)** et le **bromure de strontium ($SrBr_2$)** ont été sélectionnés pour mener nos travaux. L'alun de potassium présente l'avantage d'être inoffensif et bon marché. Tandis que le bromure de strontium présente des caractéristiques physico-chimiques permettant d'atteindre des performances intéressantes. Son inconvénient majeur est son prix relativement élevé. De cette manière une méthodologie sera dégagée en se basant sur des résultats obtenus pour deux produits différents.
- **Réacteur à lit fixe.** Le **lit fixe** s'impose par sa simplicité afin de mieux répondre aux contraintes imposées par le cadre de travail.

- L'approche multi-échelles et multi-critères développée au paragraphe (2.4) est très importante pour un projet de recherche fortement orienté vers la recherche appliquée. Cependant, l'objectif de la thèse n'est pas de travailler sur toutes les échelles du procédé. L'attention est donc surtout portée à l'échelle du réacteur qui est considéré comme le niveau le plus critique.

En récapitulant, le but de notre travail est d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu lors des réactions d'hydratation et de déshydratation dans un réacteur à lit fixe. Ceci sera fait pour comprendre les phénomènes et les différents mécanismes afin d'améliorer le procédé dans sa globalité. Le travail de [Michel 2012a] a démontré la faisabilité du stockage thermochimique en air humide comme solution pour le stockage inter-saisonnier pour des applications liées au bâtiment. Notre objectif est d'approfondir la compréhension des phénomènes afin d'améliorer le procédé. Le point faible souvent soulevé concernant le stockage thermochimique est la stabilité du matériau dans le temps après plusieurs cycles. Cela concernera donc une part de notre travail. Notre étude se concentrera également sur l'étude des performances du stockage thermochimique pour des conditions de fonctionnement réalistes aussi bien en période estivale qu'en période hivernale.

Chapitre 3. Modélisation numérique

Modélisation numérique

« Ce que je ne peux pas créer, je ne peux pas le comprendre »
Richard Freynman

Sommaire du chapitre 3

Chapitre 3. Modélisation numérique

3.1. Préambule

3.1.1. Objectif

3.1.2. L'objet à modéliser

3.2. Description du modèle

3.2.1. Hypothèses du modèle et justification des hypothèses

3.2.2. Les équations du modèle

3.2.2.1. La réaction chimique

3.2.2.2. La conservation de la matière

3.2.2.3. La conservation de la quantité de mouvement

3.2.2.4. La conservation de l'énergie

3.2.2.5. Récapitulatif

3.3. La méthode numérique

3.3.1. Discrétisation des équations

3.3.2. Les conditions limites et les conditions initiales

3.3.2.1. Conditions initiales

3.3.2.2. Conditions limites

3.3.3. La méthode de résolution

3.4. Variante du modèle avec la prise en compte de la variation du volume

3.5. Etude paramétrique du modèle

3.5.1. Influence des pas d'espace et de temps

3.5.1.1. Influence du pas d'espace

3.5.1.2. Influence du pas de temps

3.5.2. Influence de la constante cinétique

3.5.3. Influence du terme de diffusion de matière

3.5.4. Influence des modes de transfert thermique

3.5.5. Influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction

3.6. Conclusions du chapitre

3.1. *Préambule*

3.1.1. Objectif

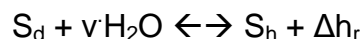
Dans cette partie, l'objectif est d'établir un modèle numérique à l'échelle macroscopique afin qu'une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des réactions solide/solide-gaz puisse être atteinte. Le modèle obtenu sera validé dans une gamme de température et d'humidité absolue grâce aux résultats expérimentaux présentés au chapitre 5. Ce modèle constituera également un outil de prédiction de performances et de dimensionnement pour la conception d'un réacteur thermochimique optimisé.

Au cours de ce chapitre, le modèle sera présenté ; les hypothèses et les équations du modèle seront explicitées. Différentes variantes du modèle, avec ou sans prise en compte de la limitation thermique entre le solide et le gaz et avec ou sans prise en compte de la variation du volume, ont été développées. La méthode numérique utilisée pour la résolution des équations est également décrite. Enfin, une étude paramétrique du modèle est menée et présentée au dernier paragraphe du chapitre. Cette étude a permis de dégager un certain nombre de conclusions autour des différentes variantes du modèle, présentées au dernier paragraphe de ce chapitre.

3.1.2. L'objet à modéliser

La réaction solide/solide-gaz ainsi que les transferts présents dans les procédés thermochimiques sont modélisés.

Rappelons que la réaction se décrit de manière schématique de la manière suivante.



Dans notre cadre, la réaction a lieu en présence d'un gaz porteur, l'air. L'air joue un double rôle : le rôle du fluide qui apporte le réactif (vapeur d'eau) et du fluide caloporteur.

Le procédé thermochimique modélisé est un lit fixe. Le solide est donc immobile et son volume considéré comme un parallélépipède rectangle. Le flux d'air provoquant la réaction est descendant [Figure 31].

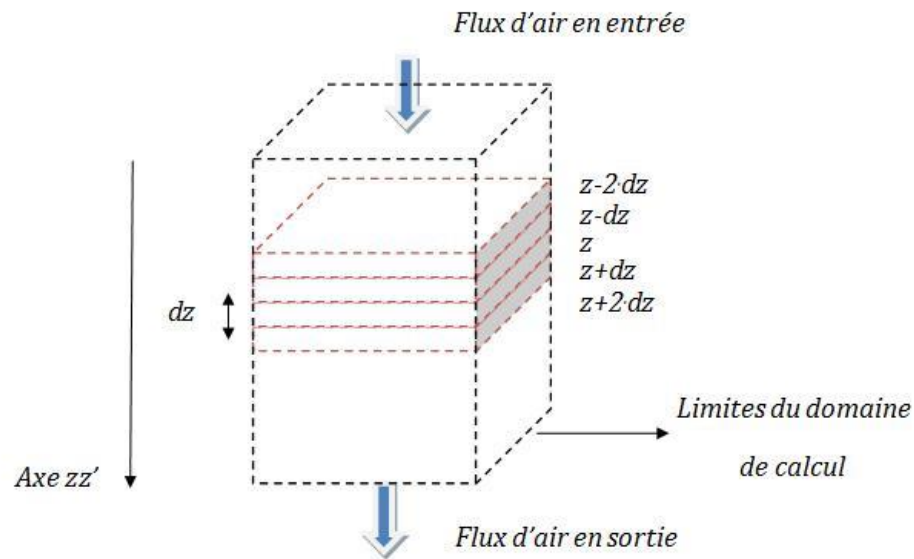


Figure 31 : Module élémentaire du réacteur thermochimique.

Les phénomènes mis en jeu lors des réactions solide/solide-gaz pour un lit fixe en présence d'un gaz porteur sont les suivants [Figure 32] :

- La réaction chimique endothermique ou exothermique ;
- Le transfert de vapeur d'eau consommée ou libérée en fonction de la réaction étudiée (endothermique ou exothermique) ;
- Le transfert de chaleur par conduction et/ou convection ;
- La perte de charge générée par le passage du flux d'air à travers le milieu réactif.

De plus, le choix d'une modélisation 1-D selon l'axe z est adopté pour des raisons de simplicité et de rapidité de temps de calcul.

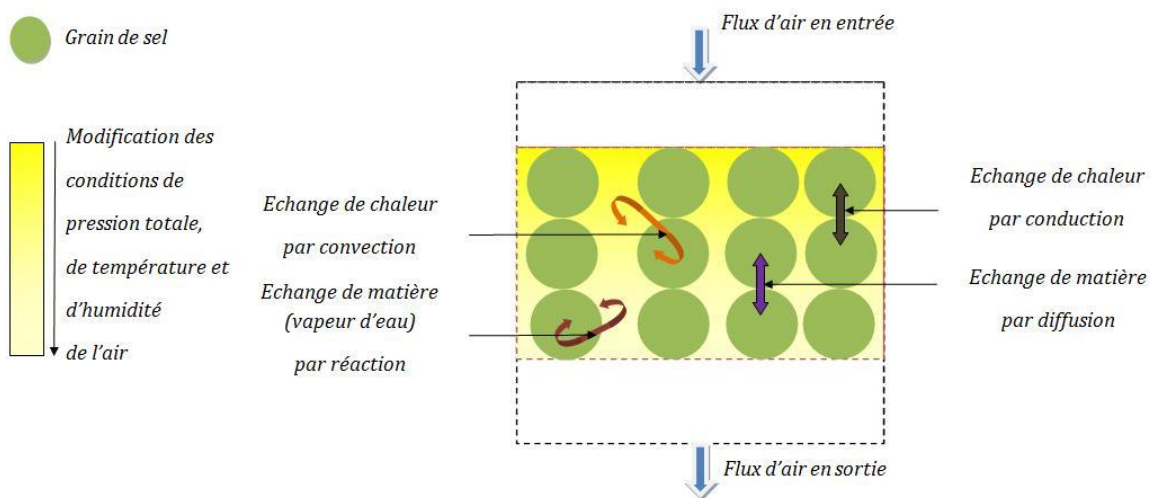


Figure 32 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.

3.2. Description du modèle

Les lois fondamentales de conservation de matière, d'énergie et de quantité de mouvement sont écrites en tenant compte des phénomènes évoqués ci-dessus.

3.2.1. Hypothèses du modèle et justification des hypothèses

Les hypothèses du modèle et les justifications de ces hypothèses sont présentées par la suite.

1. **H1** : le solide est immobile et constitue un milieu poreux ;
 - Le solide est sous forme granulaire et, puisqu'il n'est pas mis en mouvement, le lit de solide constitue un milieu poreux.
2. **H2** : le flux d'air humide est décomposé en un flux d'air sec et de vapeur d'eau à la même température ;
 - Les deux constituants (air sec, vapeur d'eau) de l'air humide sont forcement à la même température.
3. **H3** : l'effort mécanique exercé par l'écoulement d'air humide sur le lit de solide est négligé ;
 - Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement dans la gamme des débits utilisés lors de ce doctorat.
4. **H4** : l'enthalpie de la réaction et les capacités thermiques du sel hydraté et du sel déshydraté sont considérées constantes et indépendantes de la température durant la réaction :

$$\Delta h_r^0 = cste ; c_{p_sh} = cste ; c_{p_sd} = cste$$

- Ces hypothèses ont été adoptées parce qu'il y a pas de corrélation disponible dans la littérature autour de ces grandeurs.
5. **H5** : la masse volumique et la capacité thermique de l'air sec sont considérées constantes et indépendantes de la température durant la réaction ;

$$\rho_{as} = cste ; c_{p_as} = cste$$

- Dans la gamme de températures étudiée ($\Delta T_{\max} = 30$ °C, pour les réactions d'hydratation et de déshydratation) les variations relatives maximales sur la masse volumique et la capacité thermique de l'air sec sont respectivement inférieures à 11% et à 0,21%. Les détails du calcul sont disponibles en [Annexe 7.1].
6. **H6** : la capacité thermique de la vapeur d'eau est considérée constante et indépendante de la température durant la réaction :

$$c_{p_v} = cste$$

- Dans la gamme de températures étudiée la variation relative maximale sur la capacité thermique de la vapeur d'eau est inférieure à 6,1%. Les détails du calcul sont disponibles en [Annexe 7.1].

7. **H7** : la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont considérées constantes et indépendantes de la température durant la réaction

$$\rho_{ah} = cste ; \mu_{ah} = cste$$

- Dans la gamme de températures et d'humidité absolue ($\Delta w_{\max} = 6 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$) étudiée la variation relative maximale sur la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont respectivement inférieures à 4,5% et à 4,2%. Les détails du calcul sont disponibles en [Annexe 7.1].
8. **H8** : l'effet de la pesanteur sur le flux d'air humide est négligé dans l'équation de la quantité de mouvement (loi de Darcy) ;
- Cette hypothèse est effectuée parce que l'importance relative du terme de la pesanteur par rapport au terme différentiel de la pression dans la loi de Darcy est inférieure à 1%. Les détails du calcul sont disponibles en [Annexe 7.1].

9. **H9** : les variations de volume du solide et du domaine de calcul sont également négligées. Puisque la surface du réacteur n'est pas modifiée durant la réaction, ceci implique que l'épaisseur totale du lit (L) ainsi que sa porosité (ε) demeurent constantes durant la réaction. L'hypothèse de la non-variation du volume est une des hypothèses utilisée pour la démonstration de l'expression de l'énergie interne du sel utilisée par la suite et explicité en [Annexe 7.2].

$$V = cste ; L = cste ; \varepsilon = cste$$

- L'hypothèse du volume, de l'épaisseur et de la porosité constants considérés se basent sur l'utilisation des pas de temps de calcul numérique inférieurs au temps caractéristique du phénomène de modification du volume.

Cette dernière hypothèse (H9) est ensuite supprimée et la variation du volume, de l'épaisseur et de la porosité sont prises en compte. Il s'agit en réalité d'une pseudo-variation du volume et il est présenté au paragraphe (3.4) intitulé « Variante du modèle avec la prise en compte de la variation du volume ». L'influence de la prise en compte de la variation du volume sur l'expression de l'énergie interne du sel est discutée au paragraphe (3.5.5).

$$V \neq cste ; L \neq cste ; \varepsilon \neq cste$$

3.2.2. Les équations du modèle

La construction du modèle ainsi que l'écriture locale (non-discrétisée) des équations sont présentées au paragraphe suivant.

La [Figure 33] présente schématiquement les phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.

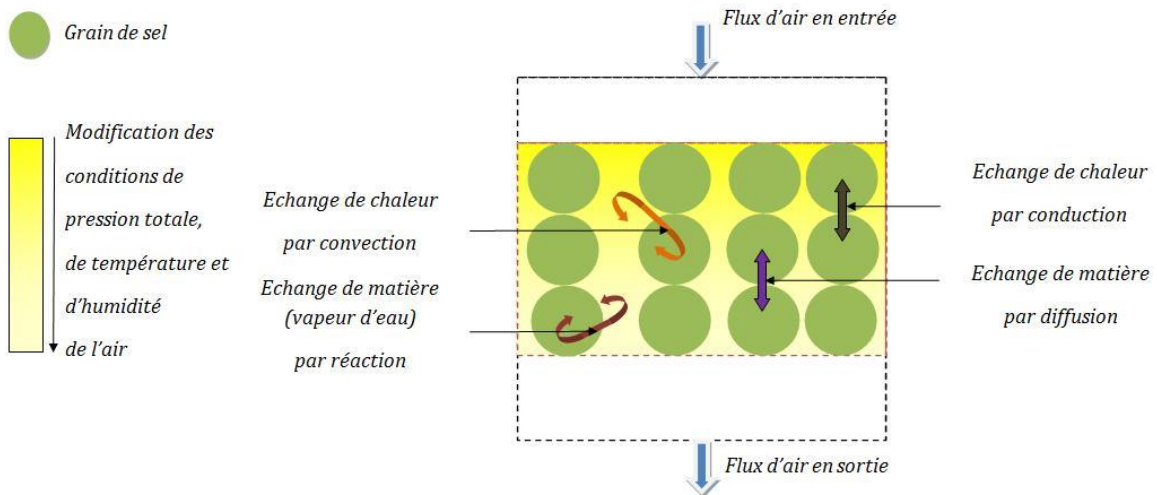


Figure 33 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.

3.2.2.1. La réaction chimique

La réaction chimique implique des relations qui concernent d'une part la loi de conservation de matière et d'autre part la loi de conservation de l'énergie. Pour éviter l'écriture à chaque fois de ces lois les relations en question sont présentées dès maintenant avant l'écriture des lois fondamentales.

Les relations en question concernent : 1) la stœchiométrie de la réaction et 2) la présence d'un terme source (ou puits selon le sens de la réaction).

La stœchiométrie de la réaction

Les réactifs d'une réaction chimique réagissent selon la loi stœchiométrique de la réaction. La stœchiométrie s'exprime en mole et peut se transformer en masse avec la masse molaire.

Pour une réaction du type : $S_d + \nu H_2O \rightleftharpoons S_h + \Delta h_r$, la relation de stœchiométrie à chaque instant est la suivante :

$$\boxed{-n_{sd} = -\nu \cdot n_v = n_{sh}}; [\text{mol}_{\text{sel}}] \quad [\text{Équation 28}]$$

Avec n le nombre de mole, ν le coefficient de stœchiométrie, sd , sh , v les indices pour le solide déshydraté, le solide hydraté et la vapeur d'eau respectivement. L'unité de mesure est la mole de solide.

La loi stœchiométrique exprime le nombre de moles de solide hydraté produit ou consommé lors d'une réaction d'hydratation ou de déshydratation respectivement ainsi que le nombre de moles de vapeur concernées.

La relation de stœchiométrie exprimée à partir des quantités massiques prend la forme :

$$-\frac{m_{sd}}{M_{sd}} = -\nu \cdot \frac{m_v}{M_v} = \frac{m_{sh}}{M_{sh}} ; [\text{mol}_s] \quad [\text{Équation 29}]$$

Avec m la masse, M la masse molaire et les mêmes indices décrits précédemment.

Le terme source/puits de la réaction

Les modifications occasionnées au sein du milieu réactif par la réaction chimique sont schématiquement reliées à l'existence d'un terme source/puits. Ce terme concerne aussi bien la loi de conservation de matière et d'énergie.

Le terme source est positif lorsqu'un réactif est produit et négatif lorsqu'il est consommé, il exprime la quantité de matière consommée ou produite lors d'une réaction. Par la suite et pour des raisons pratiques la notion de terme source sera indifféremment utilisée pour décrire aussi bien un terme source qu'un terme puits.

L'avancement de la réaction et la cinétique de réaction

La cinétique de la réaction chimique intègre l'influence de différents facteurs physiques sur la vitesse des réactions [Koller 2001]. La vitesse de réaction quantifie la cinétique de la réaction. Cette vitesse de réaction ($\frac{\partial X}{\partial t}$) est une fonction d'état qui dépend de nombreux paramètres dont l'état et la quantité de réactif ainsi que des variables d'état comme la pression et la température [Schweich 2001].

$$Source = n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} ; [\text{mol}_s/\text{s}] \quad [\text{Équation 30}]$$

Avec n_{sT} le nombre total de moles de solide participant à la réaction et X l'avancement de la réaction (mais aussi le taux d'hydratation) défini par :

$$X = \frac{n_{sh}}{n_{sT}} ; [\text{sans unité}] \quad [\text{Équation 31}]$$

Afin de déterminer la loi cinétique d'une réaction ainsi que l'expression mathématique du terme source, une étude spécifique est nécessaire. Cette étude est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques contrôlés comme la pression, l'humidité, la taille de grain du solide étudié et la température. Suite à cette étude, une expression mathématique de la loi cinétique en fonction des paramètres physiques étudiés est extraite.

Malheureusement, ces études expérimentales sur nos réactifs n'ont pu être réalisées. Pour cette raison, le choix d'une cinétique apparente a été adopté.

L'expression mathématique de cette loi peut varier en fonction des domaines scientifiques. En génie chimique des lois de type loi d'Arrhenius sont le plus fréquemment utilisées. La loi d'Arrhenius a la forme suivante :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin_arr} \cdot (1 - X)^g \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) ; [s^{-1}] \quad [\text{Équation 32}]$$

Avec k_{cin_arr} une constante cinétique, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

L'exposant (g) du terme $(1-X)$ est l'ordre apparent partiel de la réaction par rapport au sel hydraté. L'ordre de la réaction varie en générale de 0 à 3 [Schweich 2001].

Galwey propose, pour un certain nombre de déshydratations d'hydrates de sel [Galwey 1999], [Galwey 2000], une forme modifiée de la loi d'Arrhenius. Il s'agit de la loi d'Avrami-Erofeev [Avrami 1939], [Erofeev 1960], [Ortega 1995] qui a la forme suivante :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin_av_er} \cdot c \cdot (1 - X) \cdot g \cdot \left\{ -\ln[(1 - X)^{(1-\frac{1}{g})}] \right\} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_s}\right) ; [s^{-1}] \quad [\text{Équation 33}]$$

Avec $k_{cin_av_er}$ une constante cinétique.

Galwey a étudié un certain nombre de désorptions et de déshydratations afin d'identifier les mécanismes réactionnels. Les mécanismes identifiés sont la diffusion, la réaction de surface et surtout le mécanisme de la nucléation et augmentation (« nucleation and growth » en anglais). Ce dernier mécanisme peut être mono-/bi- ou tri-dimensionnel dans l'espace en fonction des réactions. Ensuite, des liaisons sont établies, pour certaines déshydratations, entre les mécanismes réactionnels des déshydratations et l'ordre apparent de la cinétique de réaction par Galwey. Le paramètre (g) peut varier de 0 à 4 en fonction des phénomènes physiques.

Une autre manière d'exprimer la vitesse de réaction utilise la notion d'écart à l'équilibre. Cette approche utilise un coefficient cinétique phénoménologique (k_{cin_PROMES}) déterminé expérimentalement. Les études menées par PROMES [Mazet 1991], [Lu 1996], [Michel 2012a] ont montré que cette vitesse pouvait s'exprimer en hydratation par la relation :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin_PROMES} \cdot (1 - X) \cdot \left(1 - \frac{P_{eq}}{P_v}\right) ; [s^{-1}] \quad [\text{Équation 34}]$$

Avec P_{eq} la pression à l'équilibre, P_v la pression partielle de la vapeur d'eau.

Le choix adopté durant ce travail de doctorat utilise l'expression suivante :

$$\boxed{\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin} \cdot \theta^g \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}} ; [1/s] \quad [\text{Équation 35}]$$

Avec θ qui a la forme suivante en fonction du sens de la réaction.

$$\theta = \begin{cases} 1 - X; & \text{en hydratation} \\ X; & \text{en déshydratation} \end{cases}$$

Et k_{cin} la constante cinétique, P_v la pression partielle du gaz réactif et P_{eq} la pression d'équilibre.

L'expression de la pression d'équilibre est calculée avec la droite de charge et elle est présentée au paragraphe suivant. Il s'agit d'une notion physique qui a été démontrée expérimentalement [Marias 2014] (cf. paragraphes 4.3.3.4 et 4.4.3.4). De cette manière, la modélisation de la vitesse de réaction est basée sur une expression physique. Le ratio logarithmique entre P_v et P_{eq} est adopté pour bien décrire les effets des conditions opératoires du point d'entrée par rapport à l'équilibre thermodynamique du sel.

Une cinétique d'ordre un ($g=1$) est retenue ici. En effet, des travaux précédents [Mazet 1991], [Lu 1996], réalisés sur des réactifs similaires, montrent qu'une telle cinétique décrit correctement le déroulement des phénomènes.

Cette expression de la vitesse de réaction sera utilisée tout au long de ce chapitre pour le calcul du terme source.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin} \cdot \theta \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}} ; [1/s] \quad \text{[Équation 36]}$$

A noter que k_{cin} dépend typiquement des conditions opératoires. Des essais en ATG-DSC permettent de dégager des corrélations typiquement entre k_{cin} , T et P_v .

Droite de charge et détermination de la pression d'équilibre

La pression d'équilibre utilisée dans l'expression de la vitesse de réaction doit être définie. Celle-ci est évaluée à partir de l'équation d'équilibre du sel réactif exprimée par:

$$P_{eqSG} = P_{atm} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eqSG}} + \frac{\Delta s_r^0}{R}\right) \quad \text{[Équation 37]}$$

Cette pression d'équilibre dépend de la température d'équilibre qui doit également être évaluée.

Pour cela il est intéressant de pouvoir déterminer la température de sortie de l'air humide en sortie du réacteur en fonction des conditions de celui-ci en entrée. Ceci est appelé droite de charge [Marias 2014]. L'expression de la droite de charge est démontrée ci-dessous.

L'énergie interne du solide, est donnée par:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \underbrace{n_{sh} \cdot \mathbf{c}_{p_sh} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + n_{sd} \cdot \mathbf{c}_{p_sd} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation sur le solide}} + \underbrace{\nu \cdot (\mathbf{h}_v - \Delta \mathbf{h}_r^0) \cdot n_{sT}}_{\text{Source}} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}$$

énergie interne du sel

[Équation 38]

Avec \mathbf{c}_p la capacité thermique molaire, \mathbf{h}_v l'enthalpie molaire de la vapeur d'eau et $\Delta \mathbf{h}_r^0$ l'enthalpie de la réaction.

Cette expression de l'énergie interne du sel démontrée par Neveu [Neveu 2012], est explicitée en [Annexe 7.2].

L'énergie interne du sel est égale à la variation d'enthalpie sur l'air humide.

$$\frac{dU_s}{dt} = \dot{m}_{as} (h_{ah_e} - h_{ah_s}) = \dot{m}_{as} \cdot (h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_s \cdot h_{v_s})$$

[Équation 39]

Avec \dot{m} le débit massique, w l'humidité absolue, ah, as, e, s les indices pour l'air humide, l'air sec, l'entrée du domaine et la sortie du domaine respectivement.

En utilisant la relation de stœchiométrie, la vitesse de réaction peut aussi s'exprimer également de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{n_s} \frac{d_i n_{sh}}{dt} = -\frac{1}{n_s} \frac{d_i n_{sd}}{dt} = \frac{1}{\nu N_s} \frac{d_i n_v}{dt} = \frac{\dot{m}_{as} (w_e - w_s)}{\nu n_s M_v}$$

[Équation 40]

Dans le cas, d'un régime stationnaire, et en utilisant l'expression précédente nous avons :

$$\dot{m}_{as} \cdot (w_e - w_s) \left(\frac{\mathbf{h}_v - \Delta \mathbf{h}_r^0}{M_v} \right) = \dot{m}_{as} \cdot (h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_s \cdot h_{v_s})$$

[Équation 41]

$$(w_e - w_s) (h_v(T) - \Delta h_r^0) = h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_s \cdot h_{v_s}$$

[Équation 42]

En supposant que la vapeur d'eau est à la température de sortie, c'est-à-dire $h_v(T) = h_v(T_s) = h_{v_s}$, nous avons :

$$(w_e - w_s) (h_{v_s} - \Delta h_r^0) = h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_s \cdot h_{v_s}$$

[Équation 43]

$$(w_s - w_e) \cdot \Delta h_r^0 = h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_s \cdot h_{v_s} - (w_e - w_s) \cdot h_{v_s}$$

[Équation 44]

$$(w_s - w_e) \cdot \Delta h_r^0 = h_{as_e} + w_e \cdot h_{v_e} - h_{as_s} - w_e \cdot h_{v_s}$$

[Équation 45]

$$(w_s - w_e) \cdot \Delta h_r^0 = h_{as_e} - h_{as_s} + w_e \cdot (h_{v_e} - h_{v_s})$$

[Équation 46]

Chapitre 3

En remplaçant l'enthalpie par son expression comme cela est présenté en [Annexe 7.2] nous avons :

$$(w_s - w_e) \Delta h_r^0 = (c_{p-as} + w_e c_{p-v})(T_e - T_s) \quad [\text{Équation 47}]$$

$$\frac{T_s - T_e}{w_s - w_e} = - \frac{\Delta h_r^0}{c_{pas} + w_e c_{pv}} \quad [\text{Équation 48}]$$

Cette dernière expression est appelée droite de charge. La validation expérimentale de cette expression est présentée dans le chapitre 4 consacré aux résultats expérimentaux (paragraphe 4.3.3.4 et 4.4.3.4). Cette expression est valable aussi bien en hydratation qu'en déshydratation. La droite de charge dépend uniquement des conditions de température (T) et d'humidité absolue (w) du flux d'air humide en entrée de réacteur ainsi que du couple réactif utilisé. L'humidité absolue exprimée en fonction des autres données prend la forme :

$$w_s = w_e - \frac{c_{p-as} + w_e c_{p-v}}{\Delta h_r^0} \cdot (T_s - T_e) ; [\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}] \quad [\text{Équation 49}]$$

Et la pression partielle de vapeur d'eau correspondante est donné par :

$$P_{v-s} = P_T \cdot \frac{w_s}{(w_s + \frac{M_v}{M_{as}})} \quad [\text{Équation 50}]$$

La pression d'équilibre utilisée pour l'expression de la vitesse de réaction est donc donnée en utilisant l'expression de la droite de charge et celle de l'équilibre du sel réactif. Cela revient à déterminer le point d'intersection entre la droite de charge et la droite d'équilibre du sel ($P_{eqSG} = P_{v-s}$, $w_{eqSG} = w_s$). La [Figure 34] représente schématiquement cela.

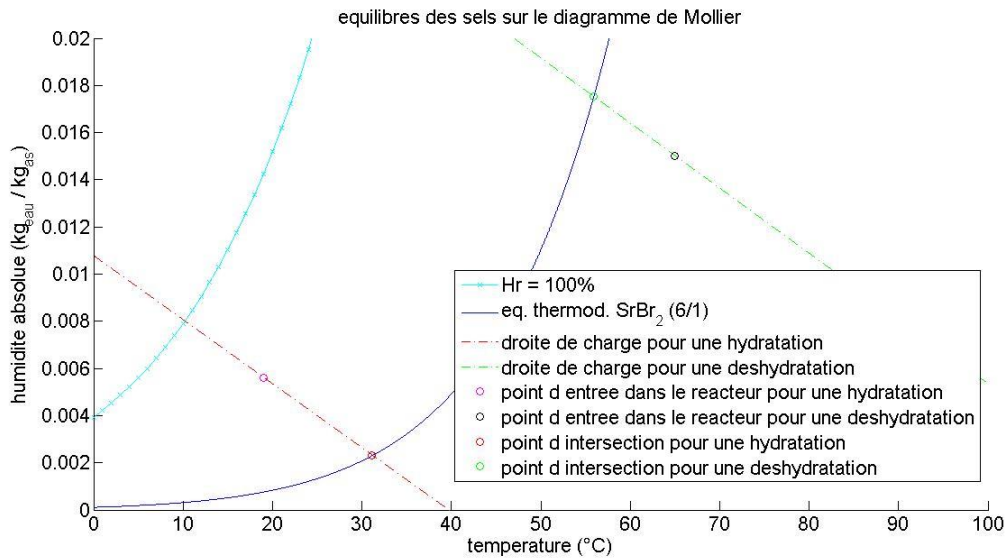


Figure 34 : Représentation schématique de la détermination de la pression d'équilibre utilisée à l'expression de la vitesse de réaction.

3.2.2.2. La conservation de la matière

La loi de conservation de la matière concerne l'air sec, la vapeur d'eau qui réagit et le solide réactif. Des bilans locaux sont effectués selon le principe :

$$\text{accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} + \text{source}$$

Sur l'air sec

Durant la réaction, le débit massique d'air sec (\dot{m}_{as}) se conserve à travers le réacteur puisque l'air sec ne réagit pas avec le solide.

$$\dot{m}_{as}(z + dz) = \dot{m}_{as}(z) = \dot{m}_{as} = cst ; [\text{kg}_{as}/\text{s}] \quad [\text{Équation 51}]$$

Exprimé en grandeurs molaires la relation précédente devient :

$$\boxed{\frac{\dot{m}_{as}(z + dz)}{M_{as}} = \frac{\dot{m}_{as}(z)}{M_{as}} = \frac{\dot{m}_{as}}{M_{as}} = \dot{n}_{as} = cst} ; [\text{mol}_{as}/\text{s}] \quad [\text{Équation 52}]$$

Sur le solide

Lors de la réaction, la quantité totale de moles de solide hydraté et déshydraté se conserve mais lorsque l'un est consommé l'autre apparaît. Cela se traduit par l'expression suivante.

$$\boxed{n_{sd} + n_{sh} = n_{sT} = cst = \frac{m_{sh}}{M_{sh}} + \frac{m_{sd}}{M_{sd}}} ; [\text{mol}_s]$$

Équation 53 : Conservation de quantité de matière de solide.

A chaque instant, le nombre total de moles de solide [Équation 53] se conserve alors que le nombre de moles de solide hydraté et déshydraté évolue dans le temps en cas de réaction.

$$\underbrace{\frac{\partial n_{sd}}{\partial t}}_{\text{variation dans le temps}} = \underbrace{\text{Source}}_{\text{réaction sur le solide}} \quad [\text{Équation 54}]$$

En utilisant l'expression du terme source établie précédemment, la loi d'évolution de la quantité de solide devient :

$$\boxed{\frac{\partial n_{sd}}{\partial t} = -n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta \cdot R \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}} ; [\text{mol}_s/\text{s}]$$

Équation 55 : Loi d'évolution de la quantité de matière de solide.

Chapitre 3

Sur la vapeur d'eau

Pour établir la loi d'évolution de la quantité de vapeur d'eau dans le temps, un bilan local est effectué. Il tient compte de la quantité d'eau en entrée et en sortie, du domaine considéré, des limitations diffusionnelles inter-granulaire (de grain à grain) et du terme source. L'expression suivante décrit cela.

$$\underbrace{\frac{\partial m_v}{\partial t}}_{\text{variation dans le temps}} = \underbrace{\dot{m}_{as} \cdot (w_e - w_s)}_{\text{bilan entrée sortie}} + \underbrace{D_{dif} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} - D_{dif} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}}}_{\text{terme de diffusion}} + \underbrace{Source}_{\text{réaction sur la vapeur d'eau}}$$

; [kg/s] [Équation 56]

Avec m_v la quantité de vapeur d'eau en [kg_{eau}], w l'humidité absolue en [kg_{eau}/kg_{as}], \dot{m}_{as} le débit d'air sec en [kg_{as}/s], D_{diff} le coefficient de diffusion en [m²/s] et S_{ech_diff} en [m²] la surface à travers laquelle la diffusion de vapeur dans le solide a lieu et V_s en [m³] le volume de solide où la vapeur d'eau diffuse.

En tenant compte de l'expression du terme source, de la loi stœchiométrique et en transformant les grandeurs massiques en grandeurs molaires, le bilan prend la forme suivante :

$$\frac{1}{M_v} \frac{\partial m_v}{\partial t} = \dot{m}_{as} \cdot (w_{entre} - w_{sortie}) \cdot \frac{1}{M_v} + D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} - D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}} - \nu \cdot n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta \cdot R \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}$$

; [mol_{eau}/s] [Équation 57]

L'humidité absolue (w) s'exprime en fonction de la masse de vapeur d'eau (m_v) présente dans le volume disponible (volume d'air sec, V_{as}) où le bilan est effectué avec la relation :

$$w = \frac{m_v}{V_{as} \cdot \rho_{as}} ; [\text{kg}_{\text{eau}} / \text{kg}_{\text{as}}] \quad [\text{Équation 58}]$$

L'équation de bilan prend alors la forme :

$$\frac{1}{M_v} \frac{\partial m_v}{\partial t} = \dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{m_{v_e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} - \frac{m_{v_s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \right) \cdot \frac{1}{M_v} + D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} - D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech_diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}} - \nu \cdot n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta \cdot R \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}$$

Équation 59 : Loi d'évolution de la quantité de vapeur d'eau.

$$\text{Avec : } P_v = P_T \cdot \frac{w}{(w + \frac{M_v}{M_{as}})}, \quad [\text{Équation 60}]$$

Le terme $\frac{m_v}{M_v}$ exprime une quantité de moles de vapeur d'eau.

$$n_v = \frac{m_v}{M_v} \quad [\text{Équation 61}]$$

De plus, le volume d'air sec est donné par $V_{as} = \varepsilon \cdot V_T = \varepsilon \cdot L \cdot S_T$, et le volume de solide dans lequel la vapeur d'eau diffuse $V_s = (1 - \varepsilon) \cdot V_T = (1 - \varepsilon) \cdot L \cdot S_T$. La surface de solide dans lequel la vapeur d'eau diffuse est donné par $S_{ech_diff} = (1 - \varepsilon) \cdot S_T$. Où ε la porosité du lit, L l'épaisseur total du lit et S_T la section totale du réacteur.

3.2.2.3. La conservation de la quantité de mouvement

Les lois de conservation de quantité de mouvement dans un milieu poreux ont été présentées au chapitre 2 (paragraphe 2.3.4).

$$uv = - \frac{k(t)}{\mu_{ah}} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} ; [\text{m/s}]$$

Équation 62 : Loi de Darcy appliquée sur l'air humide.

Avec uv la vitesse de l'écoulement. La perméabilité (k) évolue dans le temps selon la loi suivante :

$$k(t) = k_d \cdot (1 - X) + k_h \cdot X \quad [\text{Équation 63}]$$

Avec X l'avancement de la réaction, k_d et k_h la perméabilité dans l'état déshydraté et hydraté respectivement.

Par analogie électrique, cela revient à considérer les deux perméabilités comme deux résistances associées en parallèle.

Les relations analytiques disponibles dans la littérature permettent d'établir un lien entre la perméabilité, le diamètre de la particule et la porosité globale du milieu poreux. Nous ne disposons pas d'information concernant le diamètre des particules et son évolution durant la réaction. De plus, aucune corrélation n'existe entre la porosité de l'état hydraté et de l'état déshydraté suite à la réaction. Dans ce cas deux options se présentent. Soit une hypothèse supplémentaire est nécessaire ; soit le calcul de la perte de charge nécessite la connaissance du résultat expérimental concernant les perméabilités du sel à l'état hydraté et déshydraté. La deuxième option implique que le modèle ne pourra pas prédire le résultat expérimental concernant la loi de Darcy car il nécessitera des informations expérimentales

concernant les perméabilités pour qu'il fonctionne. Malgré cet inconvénient, la deuxième option a été adoptée pour éviter d'introduire une hypothèse supplémentaire.

La vitesse de passage de l'air humide (uv) est exprimée en fonction du débit massique, de la masse volumique de l'air humide (ρ_{ah}) et de la section de passage (S_p) disponible au flux d'air. La section de passage s'exprime comme précédemment en fonction de la section totale du réacteur (S_T).

$$uv = \frac{\dot{m}_{as}}{\rho_{ah} \cdot S_p} \quad [\text{Équation 64}] \quad \text{et} \quad S_p = \varepsilon \cdot S_T \quad [\text{Équation 65}]$$

3.2.2.4. La conservation de l'énergie

Des bilans locaux sont également effectués selon le principe :

$$\text{accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} + \text{source} + \text{transfert thermique} - \text{pertes}$$

Deux cas sont étudiés, un en supposant que la convection entre l'air et le solide est infinie-non limitante et un autre où le transfert thermique entre le solide et l'air est limitant. Ceci est fait afin de déterminer l'importance relative des différents termes de transfert thermique.

Pour tous les bilans suivants, l'enthalpie de l'air humide est décomposée en enthalpie d'air sec et enthalpie de vapeur d'eau. Elle sera exprimée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \dot{H}_{ah} &= \dot{H}_{as} + \dot{H}_v = \dot{m}_{as} \cdot h_{as} + \dot{m}_v \cdot h_v = \\ &= \dot{m}_{as} \cdot h_{as} + w \cdot \dot{m}_{as} \cdot h_v = \dot{m}_{as} \cdot (h_{as} + w \cdot h_v) = \dot{m}_{as} \cdot (c_{p-as} + w \cdot c_{p-v}) T_a = \quad ; [W] \quad [\text{Équation 66}] \\ &= \dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + w \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_a = \dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_v}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_a \end{aligned}$$

Concernant l'énergie interne du solide, l'expression suivante est utilisée :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \underbrace{n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation sur le solide}} + \underbrace{v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}}_{\text{Source}} \quad [\text{Équation 67}]$$

énergie interne du sel

Cette expression de l'énergie interne du sel démontrée par Neveu [Neveu 2012] est explicitée en [Annexe 7.2]. Il est important de noter que l'hypothèse considérée pour la démonstration de cette expression est que la variation du volume du solide est nulle. La validation de cette expression est aussi discutée au paragraphe (3.5.5) dans le cas d'une prise en compte de la variation du volume du solide durant la réaction.

Cette expression peut aussi être vue comme étant composée d'un terme d'accumulation et d'un terme d'origine de la réaction chimique.

a. En considérant l'équilibre thermique local entre l'air et le solide

L'hypothèse d'un transfert non-limitant entre le solide et l'air est considérée et un équilibre thermique local est établi entre l'air et le solide. Ainsi, le terme de convection n'intervient pas dans l'équation et on considère que l'air et le solide sont à la même température ($T_a = T_s = T$).

Suite à cela l'équation de bilan prend la forme :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation sur l'air}} + \underbrace{\frac{m_{sd}}{M_s} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation sur le solide}} + \underbrace{v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT}}_{\text{Source}} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \\
 & \underbrace{m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_e - m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_s}_{\text{bilan entrée sortie}} - \\
 & \underbrace{\left(-\lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\text{entrant}} + \left(\lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\text{sortant}}}_{\text{flux conductif}} - \underbrace{UA_{T-ext} \cdot (T - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}} = \dots ; [W]
 \end{aligned}$$

Équation 68 : Bilan thermique avec équilibre thermique entre l'air et le solide.

La masse totale d'air sec est donnée par : $m_{as} = \rho_{as} \cdot V_{as}$ [Équation 69]

UA_{T-ext} est le coefficient de pertes thermiques avec l'environnement extérieur et S_{ech_cd} est la surface d'échange conductif entre les grains de solide. Comme le modèle est un modèle 1-D le transfert conductif s'opère uniquement entre les grains de solide en contact le long de l'axe z. Lors de la discrétisation, le découpage artificiel implique la division de certains grains qui se situeraient sur la frontière. Pour cette raison, cette surface (S_{ech_cd}) peut s'exprimer en fonction de la section totale du réacteur (S_T) et de la porosité du lit (ε) selon la relation suivante.

$$S_{ech_cd} = (1 - \varepsilon) \cdot S_T \quad \text{[Équation 70]}$$

b. En tenant compte de la convection

Si une limitation liée au transfert thermique entre le solide et l'air est considérée, deux équations de bilan thermique sont nécessaires puisque l'air et le solide sont à deux températures différentes.

i. Bilan sur le solide

L'équation de bilan sur le solide a la forme :

$$\begin{aligned}
 & \overbrace{n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t}}^{\text{accumulation sur le solide}} + \overbrace{v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}}^{\text{Source}} = \\
 & \underbrace{-\lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} + \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}}}_{\text{énergie interne du sel}} ; [W] \\
 & + \underbrace{h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_a - T_s)}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{S-ext} \cdot (T_s - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Équation 71 : Bilan thermique sur le solide en tenant compte de la convection.

Où UA_{S-ext} est le coefficient de pertes thermiques du solide avec l'environnement extérieur, S_{ech_cv} est la surface d'échange convectif entre le solide et l'air et S_{ech_cd} est la surface d'échange conductif entre les grains de solide. Pour les mêmes raisons que précédemment S_{ech_cd} est donné par : $S_{ech_cd} = (1 - \varepsilon) \cdot S_T$.

ii. Bilan sur l'air

Le bilan sur l'air prend la forme :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{\partial T_a}{\partial t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{\partial T_a}{\partial t}}_{\text{accumulation sur l'air}} = \\
 & \underbrace{m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a-e} - m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a-s}}_{\text{bilan entrée sortie}} ; [W] \\
 & - \underbrace{h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_a - T_s)}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{a-ext} \cdot (T_a - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Équation 72 : Bilan thermique sur l'air en tenant compte de la convection.

Chapitre 3

Où UA_{a-ext} le coefficient de pertes thermiques du flux d'air avec l'environnement extérieur et $S_{ech_{cv}}$ la surface d'échange convectif entre le solide et l'air.

3.2.2.5. Récapitulatif

Le schéma [Figure 35] et le tableau [Tableau 15] suivants récapitulent les équations du modèle dans chaque cas ainsi que les inconnues.

Condition	Inconnues	Nombre d'inconnues	Equations disponibles
Sans la convection	n_{sd}, n_{sh}, w, P, T	5	5
Avec la convection	$n_{sd}, n_{sh}, w, P, T_a, T_S$	6	6

Tableau 15 : Tableau récapitulatif avec les conditions et les inconnus du modèle.

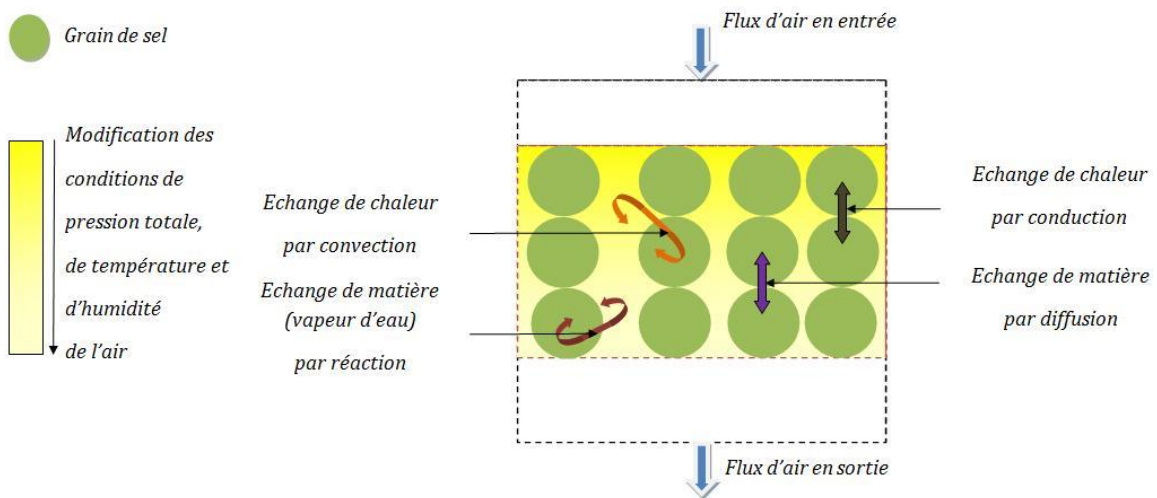


Figure 35 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu et pris en compte par le modèle.

Chapitre 3

Modèle sans convection
5 équations, 5 inconnus

Modèle avec convection
6 équations, 6 inconnus

Equation 1 :

$$n_{sd} + n_{sh} = n_{sT} = cst = \frac{m_{sh}}{M_{sh}} = \frac{m_{sd}}{M_{sd}}$$

Equation 2 :

$$\underbrace{\frac{\partial n_{sd}}{\partial t}}_{\text{variation dans le temps}} = \underbrace{-n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta \cdot R \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}}_{\text{Source}}$$

Equation 3 :

$$\underbrace{\frac{1}{M_v} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial t}}_{\text{variation dans le temp}} = \underbrace{\dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{m_{v-e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} - \frac{m_{v-s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \right) \cdot \frac{1}{M_v}}_{\text{bilan entrée sortie}} + \underbrace{D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech-diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} - D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech-diff}}{V_s} \cdot \frac{\partial m_v}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}}}_{\text{terme de diffusion}} - \underbrace{\nu \cdot n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta \cdot R \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}}}_{\text{Source}}$$

Equation 4 :

$$wv = -\frac{k(t)}{\mu_{ah}} \cdot \frac{\partial P_T}{\partial z}$$

Equation 5 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation sur l'air}} \\
 & + \underbrace{n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation sur le solide} \\ \text{Source}}} = \\
 & \underbrace{\phantom{n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}}}_{\text{énergie interne du sel}} \\
 & = \underbrace{\dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_e - \dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_s}_{\text{bilan entrée sortie}} - \\
 & \underbrace{- \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} + \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}}}_{\text{flux conductif}} - \underbrace{UA_{T-ext} \cdot (T - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Equation 5 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t}}_{\text{accumulation sur le solide}} + \underbrace{v \cdot (c_{p-v} \cdot T - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t}}_{\text{Source}} = \\
 & \underbrace{- \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{\text{entrant}} + \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{\text{sortant}}}_{\substack{\text{énergie interne du sel} \\ \text{flux conductif}}} + \\
 & \underbrace{+ h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_a - T_s)}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{S-ext} \cdot (T_s - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Equation 6 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{\partial T_a}{\partial t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{\partial T_a}{\partial t}}_{\text{accumulation sur l'air}} = \\
 & \underbrace{\dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-e}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a-e} - \dot{m}_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v-s}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a-s}}_{\text{bilan entrée sortie}} - \\
 & \underbrace{- h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_a - T_s)}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{a-ext} \cdot (T_a - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Chapitre 3

Avec :

$$P_v = P_T \cdot \frac{w}{(w + \frac{M_v}{M_{as}})} ; P_{eq} = P_T \cdot \frac{w_{eq}}{(w_{eq} + \frac{M_v}{M_{as}})} ; w = \frac{m_v}{V_{as} \cdot \rho_{as}} ; n_v = \frac{m_v}{M_v}$$

$$P_{eq} = P_T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eq}} + \frac{\Delta s_r^0}{R}\right)$$

$$w_s = w_e - \frac{c_{p-as} + w_e c_{p-v}}{\Delta h_r^0} \cdot (T_s - T_e)$$

$$\dot{m}_{as} = cst$$

$$m_{as} = \rho_{as} \cdot V_{as} ; V_{as} = \varepsilon \cdot V_T = \varepsilon \cdot L \cdot S_T ; V_s = (1 - \varepsilon) \cdot V_T = (1 - \varepsilon) \cdot L \cdot S_T ; uv = \frac{\dot{m}_{as}}{\rho_{ah} \cdot S_p} ; S_p = \varepsilon \cdot S_T ; S_{ech_diff} = S_{ech_cd} = (1 - \varepsilon) \cdot S_T$$

$$k(t) = k_d \cdot (1 - X) + k_h \cdot X$$

$$\theta = \begin{cases} 1 - X; & \text{en hydratation} \\ X; & \text{en déshydratation} \end{cases}$$

Tableau 16 : Tableau récapitulatif avec les équations du modèle.

3.3. La méthode numérique

La solution analytique du système décrit précédemment est difficile, voir impossible. Par conséquent la résolution du système d'équation, nécessite la résolution numérique du système d'équations reliant les inconnues du système.

En conséquence, une écriture discrétisée des équations est nécessaire, et est présentée ci-dessous. Les conditions initiales et les conditions limites sont également présentées.

La résolution numérique du système demande l'utilisation d'une méthode numérique : la méthode de Newton-Raphson a été adoptée. Ce choix est justifié et la méthode est expliquée.

3.3.1. Discrétisation des équations

Le choix d'un schéma implicite a été adopté. Les schémas implicites sont inconditionnellement stables et ceci est le grand avantage d'un tel schéma par rapport à un schéma explicite. Un schéma explicite, pour être stable, doit obéir à un critère de stabilité qui relie en général le pas de temps et le pas en espace de la simulation. Ceci conduit à l'utilisation de pas de temps petits devant le temps total du phénomène et alourdit le temps total de calcul. Au contraire, pour une simulation avec un schéma implicite, le choix du pas de temps pose alors beaucoup moins de difficulté. Comme le schéma est inconditionnellement stable, le pas de temps de calcul doit seulement être inférieur au temps caractéristique du plus lent phénomène physique à modéliser afin que tous les phénomènes et leur dynamique puissent être représentés.

Le schéma de discrétisation utilisé est d'ordre 1 en espace, décentré aval, et d'ordre 1 en temps.

Par conséquent, pour une fonction f , les dérivées partielles par rapport au temps et par rapport à l'espace, prennent la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f_z^{t+dt} - f_z^t}{\Delta t} \quad [\text{Équation 73}]$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f_z^{t+dt} - f_{z-dz}^{t+dt}}{\Delta z} \quad [\text{Équation 74}]$$

Le choix d'un schéma décentré aval sur l'espace est justifié au paragraphe traitant des conditions limites.

Le domaine spatio-temporel est discrétisé de la manière suivante :

Chapitre 3

- l'espace est divisé en m éléments de longueur Δz : $z \in [0 \quad L]$ et $\Delta z = \frac{L}{m}$.
- le temps est divisé en n éléments de durée Δt : $t \in [0 \quad t_t]$ et $\Delta t = \frac{t_t}{n}$.

Les pas de temps (Δt) et d'espace (Δz) sont très petits par rapport au temps total de phénomène (t_t) et par rapport à la taille totale du domaine de calcul (L) respectivement. C'est-à-dire : $dz \ll L$ et $dt \ll t_t$. Les variables ont été considérées au centre de chaque cellule de discrétisation [Figure 36].

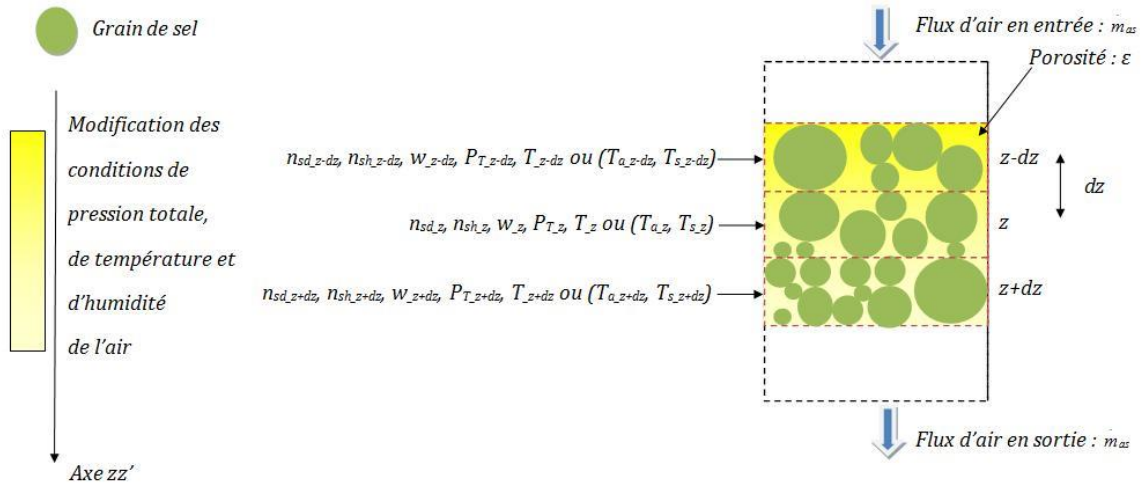


Figure 36 : Représentation schématique de la forme discrétisée des équations du modèle numérique.

Les équations du modèle ont donc la forme discrétisée suivante :

Chapitre 3

Modèle sans convection
5 équations, 5 inconnus

Modèle avec convection
6 équations, 6 inconnus

Equation 1 :

$$n_{sdz}^{t+dt} + n_{shz}^{t+dt} = n_{sT} = cst = \frac{m_{sh}}{M_{sh}} = \frac{m_{sd}}{M_{sd}}$$

Equation 2 :

$$\underbrace{\frac{n_{sdz}^{t+dt} - n_{sdz}^t}{\Delta t}}_{\text{variation dans le temps}} = \underbrace{-n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta^{t+dt} \cdot R \cdot \ln \frac{P_{vz}^{t+dt}}{P_{eqz}^{t+dt}}}_{\text{Source}}$$

Equation 3 :

$$\underbrace{\frac{1}{M_v} \cdot \frac{m_{vz}^{t+dt} - m_{vz}^t}{\Delta t}}_{\text{variation dans le temps}} = \underbrace{m_{as} \cdot \left(\frac{m_{vz-dz}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} - \frac{m_{vz}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \right) \cdot \frac{1}{M_v}}_{\text{bilan entrée sortie}} + \underbrace{D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech-diff}}{V_S} \cdot \frac{m_{vz}^{t+dt} - m_{vz-dz}^{t+dt}}{\Delta z} - D_{dif} \cdot \frac{1}{M_v} \cdot \frac{S_{ech-diff}}{V_S} \cdot \frac{m_{vz+dz}^{t+dt} - m_{vz}^{t+dt}}{\Delta z}}_{\text{terme de diffusion}} - \underbrace{v \cdot n_{sT} \cdot k_{cin} \cdot \theta^{t+dt} \cdot R \cdot \ln \frac{P_{vz}^{t+dt}}{P_{eqz}^{t+dt}}}_{\text{Source}}$$

Equation 4 :

$$uv = -\frac{k(t)}{\mu_{ah}} \cdot \frac{P_{Tz}^{t+dt} - P_{Tz-dz}^{t+dt}}{\Delta z}$$

Equation 5 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{T_z^{t+dt} - T_z^t}{\Delta t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{T_z^{t+dt} - T_z^t}{\Delta t}}_{\text{accumulation sur l'air}} + \\
 & \underbrace{\left(n_{sh} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{T_z^{t+dt} - T_z^t}{\Delta t} + n_{sd} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{T_z^{t+dt} - T_z^t}{\Delta t} + v \cdot (c_{p-v} \cdot T_z^{t+dt} - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \right)}_{\substack{\text{accumulation sur le solide} \\ \text{Source}}} = \\
 & \underbrace{\left(m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v,z-dz}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{z-dz}^{t+dt} - m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v,z}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_z^{t+dt} \right)}_{\text{énergie interne du sel}} - \\
 & \underbrace{\left(\lambda \cdot \frac{T_z^{t+dt} - T_{z-dz}^{t+dt}}{\Delta z} + \lambda \cdot \frac{T_{z+dz}^{t+dt} - T_z^{t+dt}}{\Delta z} \right)}_{\text{flux conductif}} - \underbrace{UA_{T-ext} \cdot (T_z^{t+dt} - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}} +
 \end{aligned}$$

Equation 5 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\left(n_{sh}^{t+dt} \cdot c_{p-sh} \cdot \frac{T_{S_z}^{t+dt} - T_{S_z}^t}{\Delta t} + n_{sd}^{t+dt} \cdot c_{p-sd} \cdot \frac{T_{S_z}^{t+dt} - T_{S_z}^t}{\Delta t} + v \cdot (c_{p-v} \cdot T_z^{t+dt} - \Delta h_r^0) \cdot n_{sT} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \right)}_{\substack{\text{accumulation sur le solide} \\ \text{Source}}} = \\
 & \underbrace{-\lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{T_{S_z}^{t+dt} - T_{S_{z-dz}}^{t+dt}}{\Delta z} + \lambda \cdot S_{ech_cd} \cdot \frac{T_{S_{z+dz}}^{t+dt} - T_{S_z}^{t+dt}}{\Delta z}}_{\text{flux conductif}} + \underbrace{h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_{a_z}^{t+dt} - T_{S_z}^{t+dt})}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{S-ext} \cdot (T_{S_z}^{t+dt} - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Equation 6 :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{m_{as}}{M_{as}} \cdot c_{p-as} \cdot \frac{T_{a_z}^{t+dt} - T_{a_z}^t}{\Delta t} + \frac{m_v}{M_v} \cdot c_{p-v} \cdot \frac{T_{a_z}^{t+dt} - T_{a_z}^t}{\Delta t}}_{\text{accumulation sur l'air}} = \\
 & \underbrace{\left(m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v,z-dz}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a_{z-dz}}^{t+dt} - m_{as} \cdot \left(\frac{c_{p-as}}{M_{as}} + \frac{m_{v,z}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} \cdot \frac{c_{p-v}}{M_v} \right) \cdot T_{a_z}^{t+dt} \right)}_{\text{bilan entrée sortie}} - \\
 & \underbrace{h \cdot S_{ech_cv} \cdot (T_{a_z}^{t+dt} - T_{S_z}^{t+dt})}_{\text{transfert convectif}} - \underbrace{UA_{a-ext} \cdot (T_{a_z}^{t+dt} - T_{ext})}_{\text{pertes thermiques avec l'extérieur}}
 \end{aligned}$$

Chapitre 3

Avec :

$$P_{vz}^{t+dt} = P_{Tz}^{t+dt} \cdot \frac{w_z^{t+dt}}{(w_z^{t+dt} + \frac{M_v}{M_{as}})} ; P_{eqz}^{t+dt} = P_{Tz}^{t+dt} \cdot \frac{w_{eqz}^{t+dt}}{(w_{eqz}^{t+dt} + \frac{M_v}{M_{as}})} ; w_z^{t+dt} = \frac{m_{vz}^{t+dt}}{V_{as} \cdot \rho_{as}} ; n_{vz}^{t+dt} = \frac{m_{vz}^{t+dt}}{M_v}$$

$$P_{eqz}^{t+dt} = P_{Tz}^{t+dt} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eqz}^{t+dt}} + \frac{\Delta s_r^0}{R}\right)$$

$$w_{sz}^{t+dt} = w_{ez}^{t+dt} - \frac{c_{p-as} + w_{ez}^{t+dt} c_{p-v}}{\Delta h_r^0} \cdot (T_{sz}^{t+dt} - T_{ez}^{t+dt})$$

$$\dot{m}_{as}(z + dz) = \dot{m}_{as}(z) = \dot{m}_{as} = cst$$

$$m_{as} = \rho_{as} \cdot V_{as} ; V_{as} = \varepsilon \cdot V_T = \varepsilon \cdot m \cdot dz \cdot S_T ; V_s = (1 - \varepsilon) \cdot V_T = (1 - \varepsilon) \cdot m \cdot dz \cdot S_T ; uv = \frac{\dot{m}_{as}}{\rho_{ah} \cdot S_p} ; S_p = \varepsilon \cdot S_T ; S_{ech_diff} = S_{ech_cd} = (1 - \varepsilon) \cdot S_T$$

$$k(t) = k_d \cdot \left(1 - \frac{n_{shz}^{t+dt}}{n_{sT}}\right) + k_h \cdot \frac{n_{shz}^{t+dt}}{n_{sT}}$$

$$\theta^{t+dt} = \begin{cases} 1 - \frac{n_{shz}^{t+dt}}{n_{sT}} ; & \text{en hydratation} \\ \frac{n_{shz}^{t+dt}}{n_{sT}} ; & \text{en déshydratation} \end{cases}$$

Tableau 17 : Tableau récapitulatif avec les formes discrétisées des équations du modèle.

3.3.2. Les conditions limites et les conditions initiales

Des conditions initiales et des conditions limites sont indispensables pour toutes les équations. Ceci est nécessaire pour que le calcul puisse démarrer et aussi dans le but de délimiter le domaine de calcul et le déroulement des phénomènes.

3.3.2.1. Conditions initiales

La quantité initiale de solide hydraté et déshydraté est définie en fonction de la réaction effectuée (hydratation ou déshydratation) et aussi en fonction de l'avancement de la réaction (X) au départ. En ce qui concerne la quantité de vapeur d'eau (w) présente au sein du domaine de calcul au début du calcul, une humidité absolue égale à la quantité d'humidité injectée en entrée du réacteur est considéré.

La pression initiale du domaine est définie par les conditions de l'expérience à modéliser. Typiquement cette pression est égale à la pression atmosphérique (P_{atmo}).

La définition des températures initiales est également effectuée en fonction des conditions à modéliser.

3.3.2.2. Conditions limites

Comme le modèle est monodimensionnel, des conditions limites sont à définir uniquement en entrée et en sortie du domaine de calcul sur l'axe z .

a. En entrée du domaine

Les conditions opératoires du flux d'air en entrée du réacteur sont le débit massique d'air humide (\dot{m}_{as}), l'humidité absolue contenue dans l'air (w), la pression de l'air (P) ainsi que sa température (T_a). De plus, un flux conductif nul entrant dans le domaine de calcul est imposé.

b. En sortie du domaine

Le choix d'un schéma de discrétisation décentré aval sur l'espace a été adopté afin d'avoir le moins de conditions limites imposées en sortie du domaine de calcul. Par conséquent, la seule condition limite concerne le flux conductif sortant, qui est considéré nul.

3.3.3. La méthode de résolution

La méthode de Newton-Raphson est utilisée pour la résolution du système d'équation qui compose le modèle présenté précédemment.

Chapitre 3

Certaines équations sont non linéaires. Pour un système d'équations linéaires, la solution (X_{sol}) est donnée par une méthode comme celle du pivot de Gauss. Néanmoins, pour un système non-linéaire comme le nôtre, la résolution est itérative, et requiert un point initial X_0 , permettant de calculer le système linéaire équivalent S_{limX_0} en ce point. La méthode de Newton-Raphson est une telle méthode. Il s'agit de la méthode de résolution la plus simple à mettre en œuvre.

L'avantage de cette méthode est qu'elle présente une bonne vitesse de convergence. La [Figure 37] illustre cette méthode dans un cas monodimensionnel ou le système se résume à une équation, que l'on peut toujours mettre sous la forme $f(x) = 0$. Pour cet exemple, la fonction f a deux racines x_{sol_1} et x_{sol_2} .

S_{limX_0} s'exprime alors :

$$f_{x_0}^{lim}(x) = f'(x_0) \cdot (x - x_0) + f(x_0) = 0 \quad [\text{Équation 75}]$$

Où $f'(x_0)$ est la dérivée de f en x_0 .

L'équation ci-dessus est le développement limite de f en x_0 à l'ordre 1. La solution x_1 s'écrit donc :

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad [\text{Équation 76}]$$

La [Figure 37] illustre également l'importance du choix du point x_0 , qui dans cet exemple conduit à la solution X_{sol_1} , mais un choix différent aurait pu conduire à X_{sol_2} .

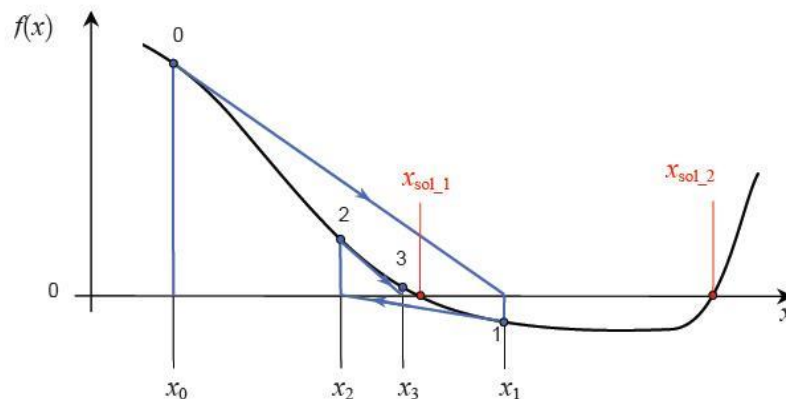


Figure 37 : Illustration de la méthode de Newton-Raphson en dimension 1 [Desrués 2011].

Pour un cas multidimensionnel, l'inconnue x devient un vecteur X à n composante x_i , correspondant chacune à une inconnue du système. De même, f devient une fonction vectorielle F à n composantes f_i , correspondant chacune au résidu d'une équation du système S . Chaque f_i dépendant donc d'un certain nombre d'inconnues x_i .

L'équation [75] peut s'écrire sous forme matricielle :

Chapitre 3

$$J(X_0) \times (X_1 - X_0) = -F(X_0) \quad [\text{Équation 77}]$$

Où $J(X_0)$ est la matrice jacobienne au point X_0 , équivalente à $f'(x_0)$ dans l'équation [8].

Cette matrice s'écrit :

$$J_{ij}(X_0) = \frac{\partial f_i(X_0)}{\partial x_j} \quad [\text{Équation 78}]$$

La résolution se fait itérativement, jusqu'à ce que la condition d'arrêt soit respectée :

$$X_{m+1} - X_m < \text{Tol}$$

Où m est le numéro de l'itération de Newton, et Tol est la tolérance de la méthode de Newton-Raphson, valant typiquement 10^{-6} .

Une fois la condition d'arrêt respectée, on a également $F(X_m) \approx 0$. La solution X_m est retenue comme solution au temps t actuel, notée X_t . La solution X_{t+dt} correspondant au temps $t+dt$ sera le résultat d'une nouvelle résolution par itérations de Newton-Raphson.

3.4. Variante du modèle avec la prise en compte de la variation du volume

Comme évoqué précédemment et puisque la surface du réacteur est constante durant la réaction, la variation du volume se traduit par une variation de l'épaisseur du lit.

Dans le but de mieux tenir compte des phénomènes mis en jeu lors des réactions et en particulier l'influence de la variation de l'épaisseur lors de la réaction, un modèle avec la variation de l'épaisseur, de la porosité et du volume est proposé.

$$V \neq cste ; L \neq cste ; \varepsilon \neq cste$$

Il s'agit d'une variante du modèle décrit précédemment. Les équations présentées au [Tableau 16] ainsi que leur discrétisation [Tableau 17] restent les mêmes. Une loi de variation du volume, de l'épaisseur et de la porosité en fonction de l'avancement de la réaction (X) est rajoutée. Ces lois ont la forme :

$$z = z_d \cdot (1 - X) + z_h \cdot X \quad [\text{Équation 79}]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_d \cdot (1 - X) + \varepsilon_h \cdot X \quad [\text{Équation 80}]$$

$$V = V_d \cdot (1 - X) + V_h \cdot X \quad [\text{Équation 81}]$$

Avec, $X = \frac{n_{sh}}{n_{sT}}$ l'avancement de la réaction. L'inconvénient de ce type de loi est

qu'elle n'est pas prédictive. C'est-à-dire qu'elle nécessite la connaissance de la valeur du volume, de l'épaisseur et de la porosité avant et après la réaction (à l'état hydraté et déshydraté).

Ces lois peuvent être injectées à la résolution du système à l'aide de la méthode de Newton-Raphson comme expliqué précédemment. Néanmoins, cela compliquerait beaucoup l'écriture de la forme discrétisée des équations du système.

Pour cette raison une autre démarche est proposée. A la fin de chaque itération temporelle, la valeur de l'avancement de la réaction est modifiée, cette nouvelle valeur est utilisée pour calculer la nouvelle valeur du volume, de l'épaisseur, de la porosité et de toutes les grandeurs physiques où le volume et la porosité interviennent. L'itération de la méthode de résolution s'effectue avec ces nouvelles valeurs et l'opération décrite précédemment se renouvelle à chaque pas de temps. Pour cette raison nous pensons qu'il est plus approprié de parler d'une pseudo prise en compte de la variation du volume avec cette méthode.

Pour cette méthode, il convient d'utiliser un pas de temps (Δt) inférieur au temps caractéristique du phénomène de variation d'épaisseur.

3.5. Etude paramétrique du modèle

Une étude paramétrique du modèle est effectuée afin de déterminer l'influence de certains paramètres sur le résultat.

Les valeurs fixes utilisées pour cette étude paramétrique sont les suivantes :

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4 cm
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction pour la déshydratation	$3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Constante cinétique de réaction pour l'hydratation	10^{-4} s^{-1}
Conditions de réaction d'hydratation :	
Température en entrée du réacteur	19°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en entrée du réacteur	150 m ³ /h
Conditions de réaction de déshydratation :	
Température en entrée du réacteur	75°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en entrée du réacteur	150 m ³ /h

Tableau 18 : Constantes utilisés pour l'étude paramétrique.

3.5.1. Influence des pas d'espace et de temps

Les paramètres d'espace et de temps, à partir desquels les résultats du modèle sont stables, sont déterminés à l'aide d'une étude de sensibilité numérique.

3.5.1.1. Influence du pas d'espace

L'objectif est de déterminer le nombre de nœuds, m , minimal. Cette étude est effectuée pour la déshydratation et l'hydratation pour les variantes du modèle avec et sans la prise en compte de la variation du volume.

Chapitre 3

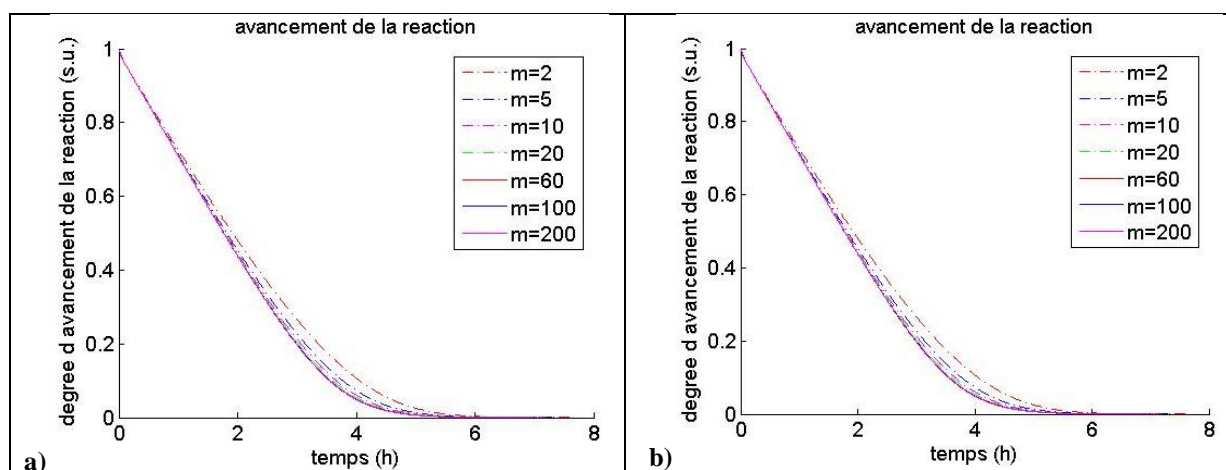


Figure 38 : Influence du pas d'espace sur l'avancement de la réaction d'une déshydratation avec un pas de temps, $dt=30$ s, qui est égal au pas d'enregistrement des données expérimentales : a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.

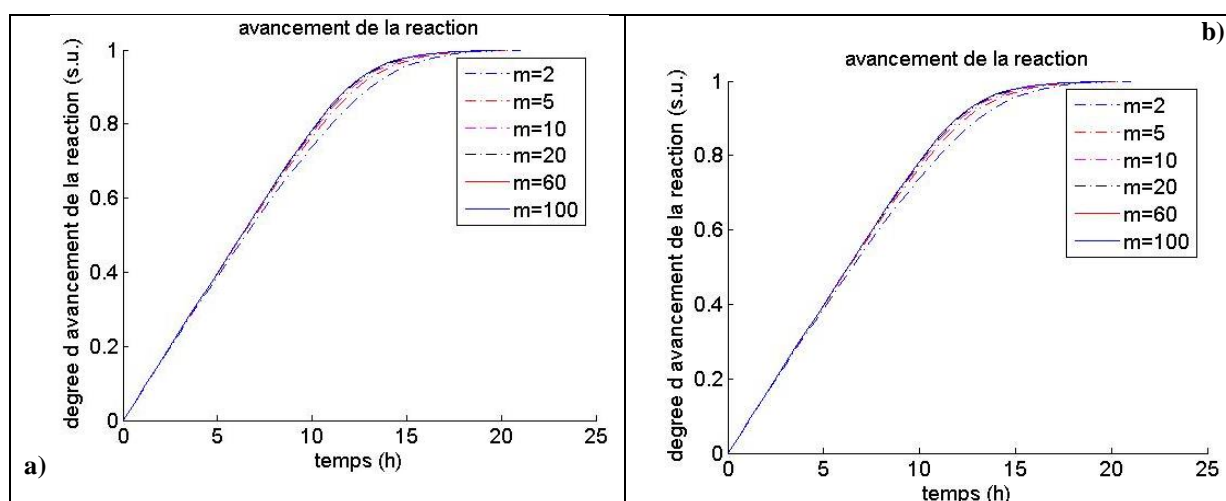


Figure 39 : Influence du pas d'espace sur l'avancement de la réaction d'une hydratation avec un pas de temps, $dt=30$ s, qui est égal au pas d'enregistrement des données expérimentales : a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.

Le pas de temps numérique, dt , choisi lors de cette étude est de 30 s. Ce pas de temps correspond au pas de temps d'enregistrement des données expérimentales.

D'après les [Figure 38] et [Figure 39], le nombre d'élément de discrétisation dans l'espace (m) afin que le résultat soit stable est 60. Ce résultat est valable pour les variantes du modèle avec et sans prise en compte de la variation du volume.

Tous les calculs présentés dans la suite de ce chapitre sur une quantité de 25 kg de réactif ont lieu avec 60 pas de discrétisation dans l'espace.

3.5.1.2. Influence du pas de temps

Le schéma de discrétisation utilisé est un schéma implicite. Un tel schéma présente l'avantage d'être inconditionnellement stable. Néanmoins, afin que la totalité des

Chapitre 3

phénomènes soit bien décrite, le choix d'un pas de temps inférieur au temps caractéristique du plus lent des phénomènes est nécessaire. Cette étude est effectuée avec 60 pas de discrétisations en espace.

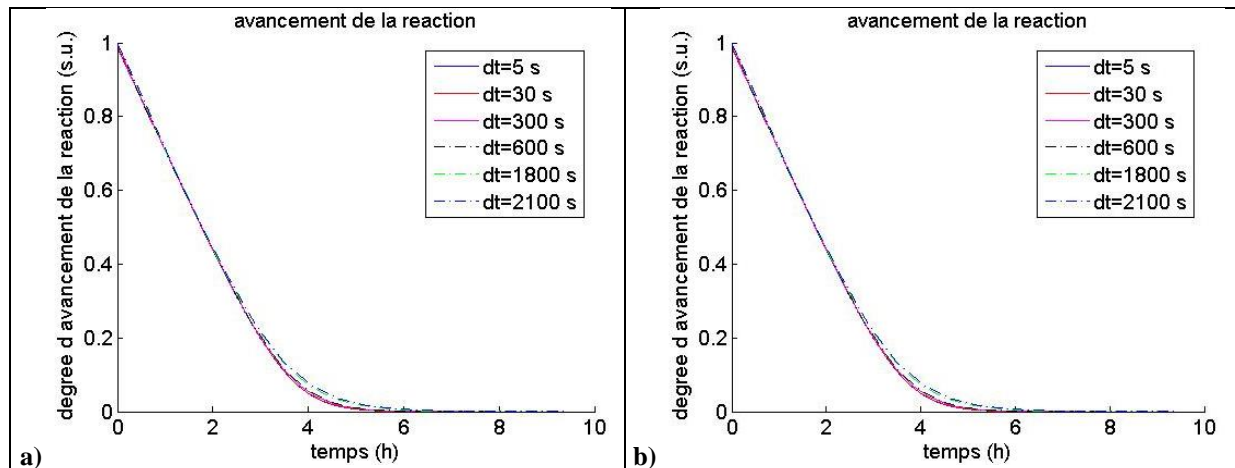


Figure 40 : Influence du pas de temps sur l'avancement de la réaction d'une déshydratation avec un nombre d'élément de discrétisation dans l'espace, $m=60$: a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.

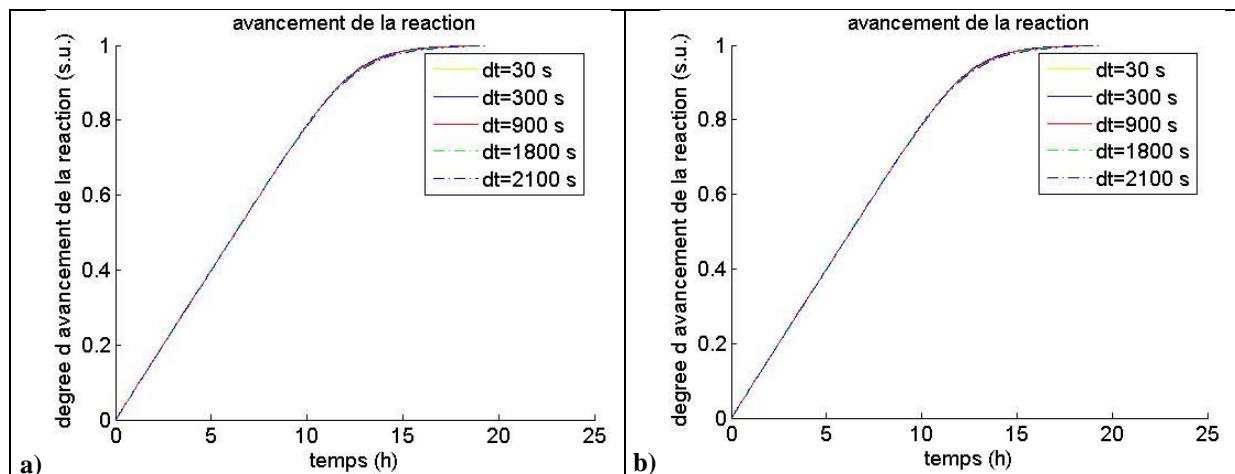


Figure 41 : Influence du pas de temps sur l'avancement de la réaction d'une hydratation avec un nombre d'élément de discrétisation dans l'espace, $m=60$: a) version du modèle sans la prise en compte de la variation du volume ; b) version du modèle avec la prise en compte de la variation du volume.

Un pas de temps numérique de 300 s en déshydratation et de 900 s en hydratation sont au minimum nécessaires pour la modélisation des déshydratations et des hydratations respectivement. Cette différence entre les deux réactions est due à la différence de la valeur de la constante cinétique utilisée. Ce résultat est valable pour les variantes du modèle avec et sans prise en compte de la variation du volume.

Tous les calculs présentés dans la suite de ce chapitre sont réalisés avec ces pas de temps.

3.5.2. Influence de la constante cinétique

La constante cinétique est un paramètre déterminant pour le modèle. L'étude ci-dessous a pour but de présenter l'influence de la valeur de cette constante sur le résultat.

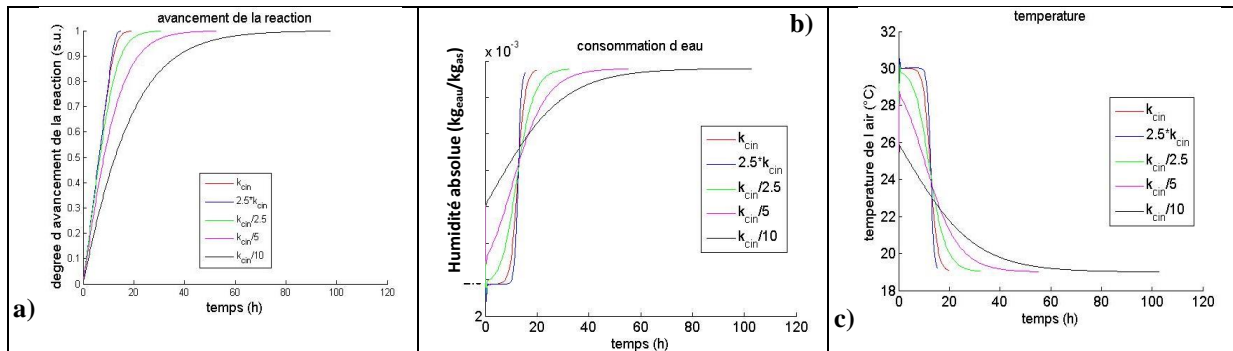


Figure 42 : Influence de la constante cinétique pour une réaction d'hydratation sur : a) l'avancement de la réaction ; b) la consommation de vapeur d'eau ; c) la température de l'air.

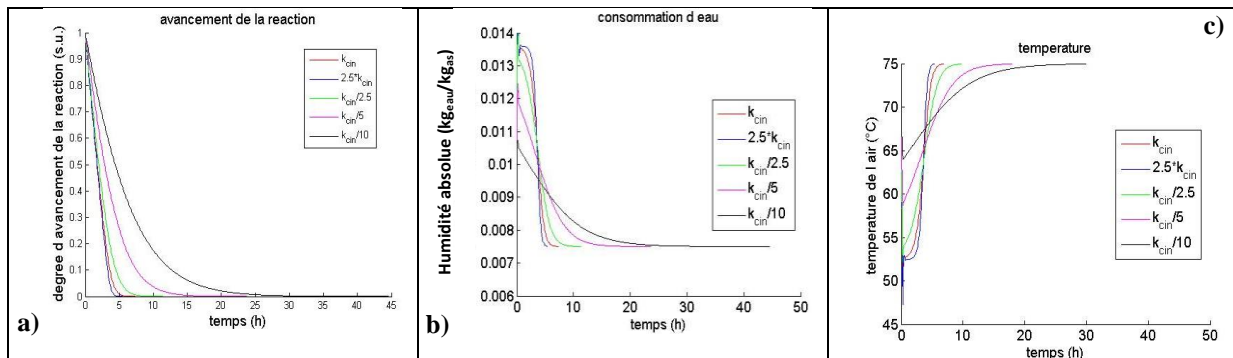


Figure 43 : Influence de la constante cinétique pour une réaction de déshydratation sur : a) l'avancement de la réaction ; b) la consommation de vapeur d'eau ; c) la température de l'air.

La valeur de référence de la constante cinétique (k_{cin}) utilisée lors de cette étude est de $3 \cdot 10^{-5}$ et de 10^{-4} pour la réaction d'hydratation et de déshydratation respectivement.

Plus la constante est élevée plus la réaction est rapide, comme représenté sur les [Figure 42a] et [Figure 43a]. Mais cela n'est pas la seule manière dont cette constante influence le résultat du modèle. Les [Figure 42b], [Figure 43b], [Figure 42c] et [Figure 43c] montrent que la valeur de la constante cinétique influence également l'amplitude du résultat et sa forme.

Comme nous le verrons notamment lors du chapitre 5 (paragraphe 5.4.2), la dépendance de k_{cin} aux conditions opératoires en entrée du réacteur a une influence significative.

3.5.3. Influence du terme de diffusion de matière

La diffusion de vapeur d'eau est un paramètre dont l'influence sur le résultat est peu connue. L'objectif de l'étude ci-dessous est de déterminer si ce terme a une influence

significative sur le résultat. Le coefficient de diffusion (D_{dif}) pour la diffusion d'un gaz dans un solide poreux varie de manière générale entre 10^{-6} et 10^{-4} [Atkins 1994, Koller 2001].

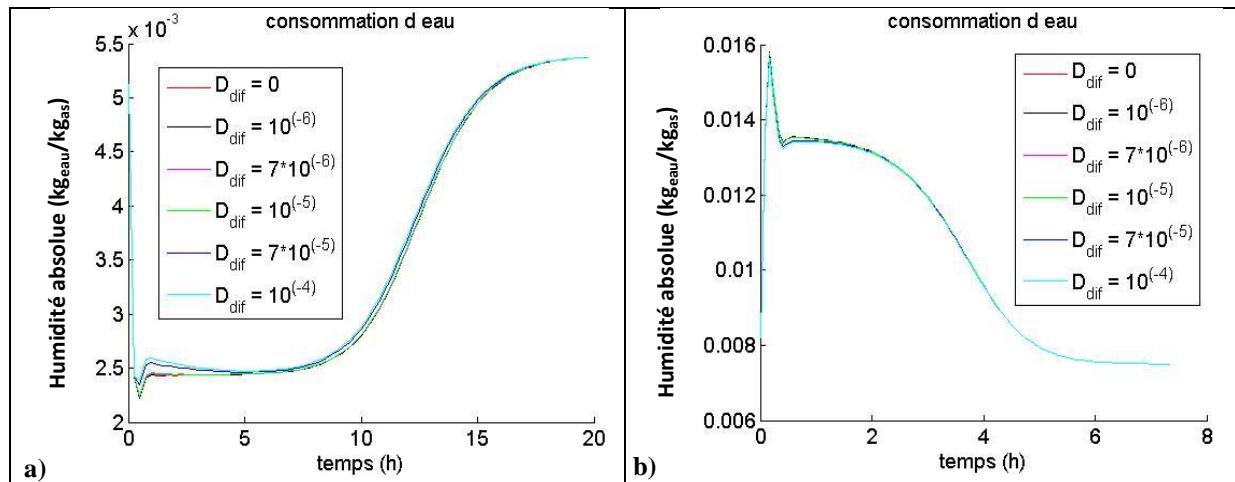


Figure 44 : Influence du terme de diffusion de matière : a) pour une réaction d'hydratation ; b) pour une réaction de déshydratation.

La [Figure 44] montre que plus le coefficient de diffusion (D_{dif}) est élevé plus la consommation de vapeur d'eau est freinée. Néanmoins, le résultat est très peu influencé par ce terme de diffusion qui peut ainsi être négligé.

3.5.4. Influence des modes de transfert thermique

La présente étude a comme but d'examiner si l'hypothèse d'une limitation liée au transfert thermique entre le solide et l'air est nécessaire. Un transfert thermique non-limitant entre le solide et l'air implique qu'un équilibre thermique local est établi entre l'air et le solide ($T_a=T_s=T$). Dans ce cas, le coefficient de transfert h tend vers l'infini. Dans le cas contraire, une des corrélations suivantes, (déjà présentées au paragraphe 2.3.4.2) peut être utilisées.

Expressions	Conditions	Références
$Sh = 2 + 1,8Re^{0,5} Sc^{1/3}$, $Nu = 2 + 1,8Re^{0,5} Pr^{1/3}$		[Kunii 1969]
$F = 0,664 \sqrt{1 + \left[\frac{0,0557 Re^{0,3} Pr^{2/3}}{1 + 2,44(Pr^{2/3} - 1) Re^{-0,1}} \right]^2}$ $Nu^* = 2 + \frac{F}{\sqrt{\varepsilon}} Re^{1/2} Pr^{1/3}$, $Nu = Nu^* [1 + 1,5(1 - \varepsilon)]$		[Martin 1978]
$Nu = 2 + 1,1Re^{0,6} Pr^{1/3}$	$3 < Re < 3000$	[Wakao 1979]
$Sh = 0,983Re^{0,59} Sc^{1/3}$ $Sh = 1,66Re^{0,49} Sc^{1/3}$	$Re > 190$ $Re < 190$	[Yoshida 1962]
$Nu = \frac{0,255}{\varepsilon} Re^{0,665} Pr^{1/3}$	$Re > 100$ et $d_t/d_p > 8$	[Handley 1968]

Tableau 19 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique [Schweich 2001].

Chapitre 3

Avec :

$$Sh = k_D^0 \cdot d_p / D_m \quad [\text{Équation 82}]$$

$$Nu = h \cdot d_p / \lambda \quad [\text{Équation 83}]$$

$$Re = u \cdot d_p \cdot \rho / \mu \quad [\text{Équation 84}]$$

$$Pr = \mu \cdot c_p / \lambda \quad [\text{Équation 85}]$$

Un point d'incertitude concernant l'utilisation de toutes ces corrélations est le diamètre de particule. Selon [Michel 2012a] le diamètre des particules de bromure de strontium varie entre 50 et 500 μm et le diamètre moyen est plutôt de l'ordre de 200-300 μm .

d_p (μm)	Débit (m^3/h)	Re	Nu			h ($\text{W/K}\cdot\text{m}^2$)		
			Kunii	Martin	Wakao	Kunii	Martin	Wakao
50	100	0,18	2,68	3,45	-	1370	1761	-
50	150	0,27	2,84	3,55	-	1448	1814	-
50	300	0,55	3,18	3,79	-	1626	1935	-
200	100	0,73	3,37	3,91	-	430	499	-
200	150	1,09	3,68	4,12	-	469	526	-
200	300	2,18	4,37	4,6	-	558	586	-
300	100	1,09	3,68	4,12	-	312	350	-
300	150	1,64	4,06	4,38	-	345	372	-
300	300	3,28	4,91	4,96	4	417	422	340
500	100	1,82	4,17	4,46	-	212	227	-
500	150	2,73	4,65	4,79	-	237	244	-
500	300	5,46	5,76	5,54	4,72	293	282	240

Tableau 20 : Calcul du nombre de Reynolds, du nombre de Nusselt et du coefficient de transfert thermique (h) pour différents débit d'air et pour différents diamètres des particules.

L'étude présentée au [Tableau 20] montre que plus le diamètre de particule est petit plus le coefficient de transfert diminue et par conséquent la limitation de transfert thermique entre le solide et l'air humide augmente. De plus, dans les gammes de débit et de diamètre étudiées la corrélation de Handley ne sera pas utilisée puisque la condition de son utilisation n'est pas satisfaite. De manière générale, le coefficient de transfert thermique est surestimé par la corrélation de Martin pour les valeurs de perméabilité considérée lors de l'étude paramétrique. Au contraire, la corrélation de Wakao dans les cas où elle peut s'appliquer, donne des valeurs de coefficient de transfert moins élevé que les corrélations de Kunii et de Martin.

Les corrélations de [Kunii 1969] et de [Wakao 1979] seront les corrélations de référence utilisées ici. La corrélation Kunii sera utilisée dans la gamme de Reynolds où la corrélation de Wakao ne s'applique pas. De plus, comme le diamètre de particule n'est pas connu, et pour se placer dans une situation défavorable un diamètre de particule de 500 μm sera considéré pour le calcul du coefficient de transfert thermique tout au long de ce travail de thèse.

En tenant compte de cela, l'influence du coefficient de transfert thermique pour les constantes utilisées lors de l'étude paramétrique (cf. [Tableau 18]) est présentée à la [Figure 45] (droite intitulée « température du solide pour h »). La [Figure 45] contient les résultats du modèle avec (droite intitulée « température du solide pour h ») et sans (droite intitulée « température de l'air ») la prise en compte de la limitation thermique entre le solide et l'air humide. De plus, une étude avec des valeurs du coefficient de transfert thermique fictives (droites intitulées « température du solide pour h/5, h/2, 2*h, 5*h ») est effectuée dans le but de montrer l'influence de celui-ci sur une large gamme des valeurs.

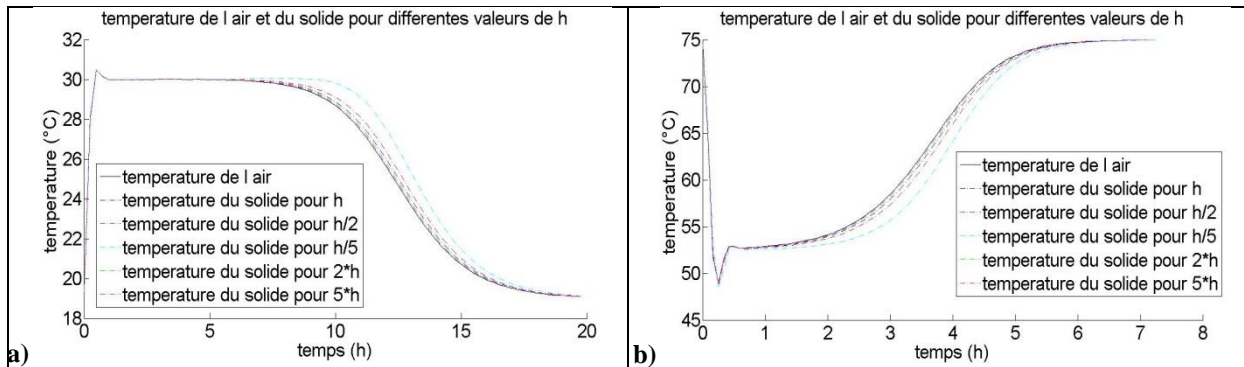


Figure 45 : Influence des modes de transfert thermique ($h=237 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$) pour : a) une réaction d'hydratation ; b) une réaction de déshydratation.

La [Figure 45] montre que, pour les hypothèses expliquées précédemment la limitation de transfert thermique entre le solide et l'air est présente mais elle influence peu le résultat par rapport au cas où cette limitation n'est pas prise en compte. De plus, pour une valeur très petite ($h/5=47,4 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$) du coefficient thermique la limitation de transfert semble avoir une certaine influence. Mais cette valeur du coefficient thermique est obtenue avec un débit de $150 \text{ m}^3/\text{h}$ pour des particules de diamètre de $6000 \mu\text{m}$ ou pour des particules de $500 \mu\text{m}$ avec un débit quasi nul.

Il semble donc que le transfert thermique entre le solide et le gaz n'est pas limitant. Cependant, comme la prise en compte de cette limitation dépend d'un certain nombre de paramètres mal connus, et comme l'ajout d'une équation à la résolution du système ne pénalise pas le temps de calcul global, cette limitation de transfert thermique entre le solide et le gaz sera maintenue par la suite du travail.

3.5.5. Influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction

Une variante du modèle avec la prise en compte de la variation du volume durant la réaction a été développée et présentée au paragraphe précédent (paragraphe 3.4). L'objectif de l'étude ci-dessous est de montrer l'influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction sur les résultats du modèle.

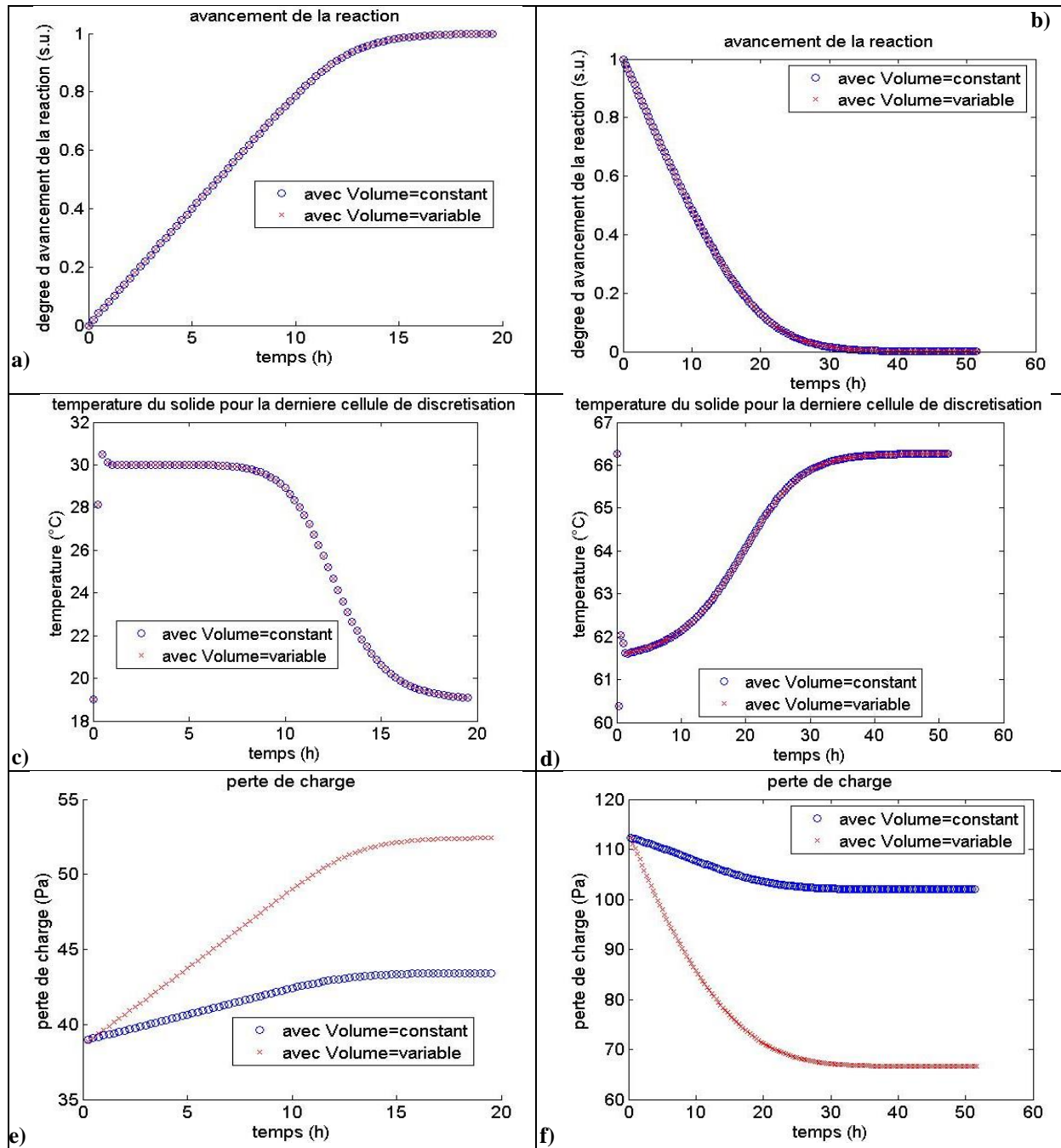


Figure 46 : Influence de la prise en compte de la variation du volume durant la réaction : a) l'avancement de réaction d'une réaction d'hydratation ; b) l'avancement de réaction d'une réaction de déshydratation ; c) la température du solide pour la dernière cellule de discrétisation pour une réaction d'hydratation ; d) la température du solide pour la dernière cellule de discrétisation pour une réaction de déshydratation ; e) perte de charge durant une réaction d'hydratation ; f) perte de charge durant une réaction de déshydratation.

Les [Figure 46a] et [Figure 46b] montrent que la prise en compte de la variation du volume durant la réaction n'influence pas le résultat concernant l'avancement de la réaction. De plus, les [Figure 46c] et [Figure 46d] illustrent que la prise en compte de la variation du volume n'influence pas non plus le calcul de la température du solide. Ceci est extrêmement important puisque cette température est calculée avec une équation dont une des hypothèses est une variation de volume nulle. Nous pensons que ceci est dû au choix du pas de temps qui est inférieur au temps caractéristique du phénomène de variation de volume.

Par contre, le résultat concernant le calcul de la perte de charge ([Figure 46e] et [Figure 46f]) est modifié de façon significative par cette variante du modèle. Cela est logique puisque la surface du réacteur est fixe et par conséquent la surface du sel demeure constante durant la réaction. La variation du volume se traduit donc par une variation de l'épaisseur du lit de réactif. Le calcul de la perte de charge s'opère à l'aide de l'équation de Darcy où l'épaisseur du lit est un facteur important.

Bien évidemment, comme il a été souligné précédemment (3.4) à la fin de chaque itération temporelle le volume est modifié mais aussi toutes les autres données où le volume intervient pour leur calcul le sont aussi.

L'intérêt de cette variante du modèle sera montré au chapitre 5 consacré à la confrontation des résultats numériques et expérimentaux et à la validation du modèle numérique.

3.6. Conclusions du chapitre

Ce chapitre présente le modèle numérique avec les hypothèses et les équations à résoudre. La méthode numérique utilisée pour la résolution du système d'équation est également présentée. Ensuite, une étude paramétrique est réalisée, qui a permis de dégager un certain nombre de conclusions.

- Le nombre minimal de pas de discrétisations spatiales pour avoir un résultat stable est de 60 éléments dans le cas de 25 kg de produit réactif sur 4-5 cm.
- Le pas de temps minimum est de 900 s dans le cas d'une hydratation et de 300 s dans le cas d'une déshydratation. Cette différence sur la valeur du pas de temps entre les deux réactions s'explique par le fait que la constante cinétique lors de la déshydratation est plus élevée qu'en hydratation. L'influence de la constante de réaction sur différentes grandeurs a été mise en évidence.

L'étude paramétrique a également permis d'identifier l'influence d'un certain nombre de phénomènes.

- Il a été montré que la diffusion de vapeur d'eau de grain à grain joue un rôle négligeable sur le déroulement du phénomène. Pour cette raison ce phénomène est négligé par la suite de l'étude.
- L'influence de la limitation du transfert thermique entre le solide et le gaz a été également étudiée. L'étude paramétrique montre que le transfert thermique entre le solide et le gaz n'est pas limitant et qu'un équilibre thermique local entre l'air humide et le solide réactif peut être considéré. Néanmoins, comme la prise en compte de cette limitation dépend d'un certain nombre de paramètre mal connus, et comme l'ajout d'une équation à la résolution du système ne pénalise pas le temps de calcul global, cette limitation de transfert thermique entre le solide et le gaz sera maintenue par la suite du travail.
- L'influence de la prise en compte du changement du volume a été mise en évidence. Il ressort que cette influence est nulle pour l'avancement de la réaction et le calcul de la température. Par contre, le calcul de la perte de charge est largement modifié par la prise en compte ou non de la variation du volume durant la réaction.

Le modèle développé présente des caractéristiques intéressantes pour la conception d'un réacteur à lit fixe, cependant sa validation est indispensable. Pour cela le modèle est confronté aux résultats expérimentaux. La présentation des résultats expérimentaux est effectuée dans le chapitre suivant (chapitre 4) et la comparaison des résultats numériques et expérimentaux au chapitre 5.

Chapitre 4. Résultats expérimentaux

Résultats expérimentaux

« Seul un esprit exceptionnel est habilité à analyser ce qui
passe pour une évidence »
Alfred North Whitehead

Sommaire du chapitre 4

Chapitre 4. Résultats expérimentaux

4.1. Introduction

4.2. Présentation des dispositifs expérimentaux

4.2.1. Présentation du réacteur

4.2.2. Présentation des bancs de tests

4.2.2.1. Présentation du banc de test BTA (Banc de Traitement d'Air)

4.2.2.2. Présentation du banc de test MATHER (Module Aéraulique THERmique)

4.2.3. Protocoles expérimentaux

4.2.3.1. Pour le banc de test BTA

4.2.3.2. Pour le banc de test MATHER

4.3. Les essais sur l'alun de potassium

4.3.1. Rappels sur le matériau

4.3.2. Conditions opératoires des essais

4.3.3. Résultats des essais sur l'alun de potassium

4.3.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau

4.3.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction

4.3.3.3. Efficacité de la réaction

4.3.3.4. Démonstration expérimentale de la droite de charge et hystérésis de réaction

4.3.3.5. Puissance durant les réactions

4.3.3.6. Evolution de la perte de charge durant les réactions et densité énergétique

4.3.3.7. Phénomène de mise en solution-solution saturée

4.3.3.8. Hydratation spontanée

4.3.4. Synthèse des résultats des essais sur l'alun de potassium

4.4. Les essais sur le bromure de strontium

4.4.1. Rappels sur le matériau

4.4.2. Conditions opératoires

4.4.3. Résultats des essais sur le bromure de strontium

4.4.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau

4.4.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction

4.4.3.3. Efficacité de la réaction (μ_r)

4.4.3.4. Démonstration expérimental de la droite de charge

4.4.3.5. Hystérésis de réaction

4.4.3.6. Puissance durant les réactions

4.4.3.7. Perte de charge, volume, porosité, perméabilité et densité énergétique

4.4.3.8. Phénomène de mise en solution-solution saturée

4.4.3.9. Hydratation spontanée

4.4.4. Synthèse des résultats des essais sur le bromure de strontium

4.5. Conclusions des essais expérimentaux

4.1. *Introduction*

Le présent chapitre décrit les dispositifs expérimentaux et fournit les résultats des essais réalisés lors de ce travail. L'objectif des essais est d'étudier le déroulement des phénomènes physicochimiques mis en jeu lors des réactions d'hydratation et de déshydratation. Par ailleurs, les résultats obtenus seront utilisés pour valider le modèle numérique et approfondir la compréhension des phénomènes.

Des essais avec deux matériaux réactifs, alun de potassium et bromure de strontium, ont été effectués.

Une présentation des résultats par matériau et par échantillon de test a été adoptée afin de suivre le déroulement de tous les essais. Pour chaque matériau, les résultats concernant les principales grandeurs locales (température) et globales (avancement de la réaction, puissance etc.) sont donnés.

Un travail sur les incertitudes de mesures a été réalisé. Il faut noter qu'à chaque fois que nous faisons référence à la notion d'incertitude de mesure, il s'agit de la notion d'incertitude élargie avec les coefficients d'élargissement habituellement utilisés pour les données constructeur et pour les données étalonnées.

La lecture du chapitre dans son ensemble permet de se rendre compte des problèmes et des difficultés rencontrés au fur et à mesure de ce travail ainsi que les évolutions et les solutions adoptés pour faire face à ces difficultés.

4.2. Présentation des dispositifs expérimentaux

Ce paragraphe présente les dispositifs expérimentaux utilisés : un réacteur a été développé puis testé avec deux bancs de test spécifiques. Dans un premier temps, le réacteur et les bancs de test sont décrits. Dans un second temps, le protocole expérimental est explicité. Il est à noter que ce dernier a évolué au cours du temps grâce aux observations et à l'expérience accumulée durant les différents essais.

4.2.1. Présentation du réacteur

Le module réacteur est placé, soit sur le banc aéraulique BTA (décrit au paragraphe 4.2.2.1), soit sur MATHER (décrit au paragraphe 4.2.2.2) pour effectuer les essais.

La partie élémentaire de tout réacteur à lit fixe multi-étage demeure l'étage-tiroir. La faisabilité technique d'un réacteur à lit fixe multi-étages a été démontrée [Michel 2012a]. Néanmoins, la taille importante de ce prototype testé dans le cadre du projet ESSI (ANR) et donc la quantité importante de sel réactif ont limité le nombre d'essais. Le choix de se concentrer sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions sur un seul étage a donc été adopté.

Ainsi, pour que notre réacteur soit représentatif, il est alors important : 1) que la dimension du lit soit conséquente, 2) que le flux d'air soit homogène au niveau du sel réactif et 3) que des phénomènes de fluidisation ou de mise en suspension des particules solide soient évités.

Dans la perspective d'une industrialisation de cette solution de stockage, et pour des raisons pratiques une surface carrée dont la base ne dépasse pas 1 m^2 [Stitou 2010], [Tanguy 2011] a été adoptée. D'autre part, l'assemblage modulaire du réacteur avec le banc aéraulique, décrit précédemment, doit permettre de faire circuler le flux d'air au sein du réacteur du haut vers le bas mais également inversement.

En tenant compte des contraintes décrites précédemment, un réacteur carré de surface $0,64 \text{ m}^2$ ($0,8 \text{ m} \times 0,8 \text{ m}$) a été conçu [Figure 47]. En fonction des débits de fonctionnement et pour certaines caractéristiques du lit de réactif, cette surface est théoriquement suffisante pour éviter la fluidisation [Marias 2010]. Deux éléments de forme conique à base carré [Annexe 7.3] relient ce compartiment carré aux conduites aérauliques. Ces éléments ont été dimensionnés pour assurer l'homogénéité du flux d'air, confirmée expérimentalement [Annexe 7.4].

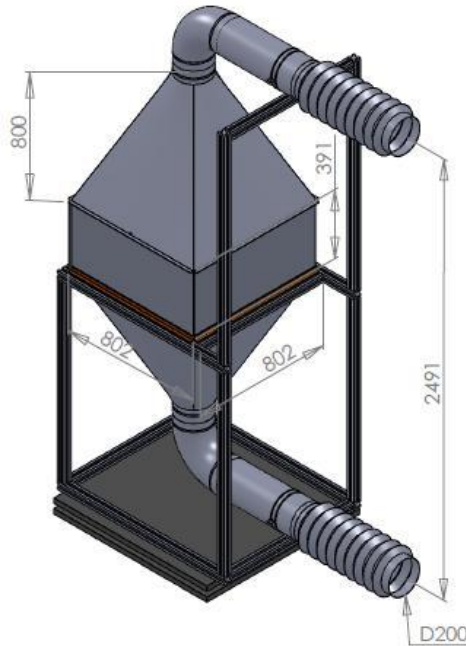


Figure 47 : Représentation schématique du réacteur (côtes en mm).

Au fond du tiroir, un tissu métallique installé sur une grille et sur une plaque perforée [Figure 48] supporte le réactif. Le tissu ne génère quasiment aucune perte de charge.

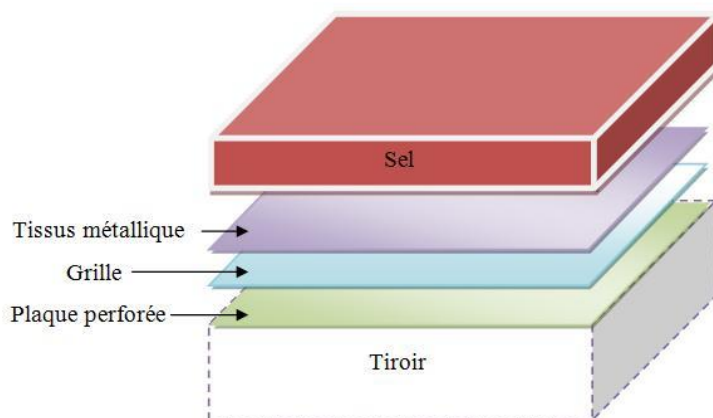


Figure 48 : Vue schématique à l'intérieur du tiroir.

La perte de charge générée par le sel réactif est mesurée sur les extrémités du réacteur à l'aide d'un capteur de pression différentielle.

L'ensemble du réacteur repose sur un châssis et le tout est placé sur une balance qui mesure l'évolution du poids durant la réaction [Figure 52]. La précision de la balance est de ± 100 g.

L'épaisseur de la couche de solide varie au cours du cycle et impacte fortement les pertes de charge et la densité énergétique. Pour enregistrer cette information, plusieurs équipements ont été testés ou envisagés. Tout d'abord, un capteur de déplacement mécanique a été essayé pour effectuer cette mesure en régime dynamique. Cette solution n'a pas fournie de résultats satisfaisants car le capteur

s'enfonçait dans le lit de sel. L'utilisation d'un capteur de déplacement à laser à l'intérieur du réacteur n'a pas été retenue en raison de la contrainte en température durant la déshydratation. Le positionnement du capteur laser à l'extérieur du réacteur ne permettait pas de mesure fiable à cause de la morphologie des particules et de l'angle incident du laser sur les particules solide. L'épaisseur du lit de sel a donc été suivie en début et fin de chaque réaction en observant deux réglettes à travers une paroi en plexiglas. Une réglette était placée au milieu du réacteur et l'autre, sur le côté, à quelques centimètres de la surface en plexiglas. L'incertitude de cette mesure est difficile à évaluer mais peut être estimée à ± 3 mm.

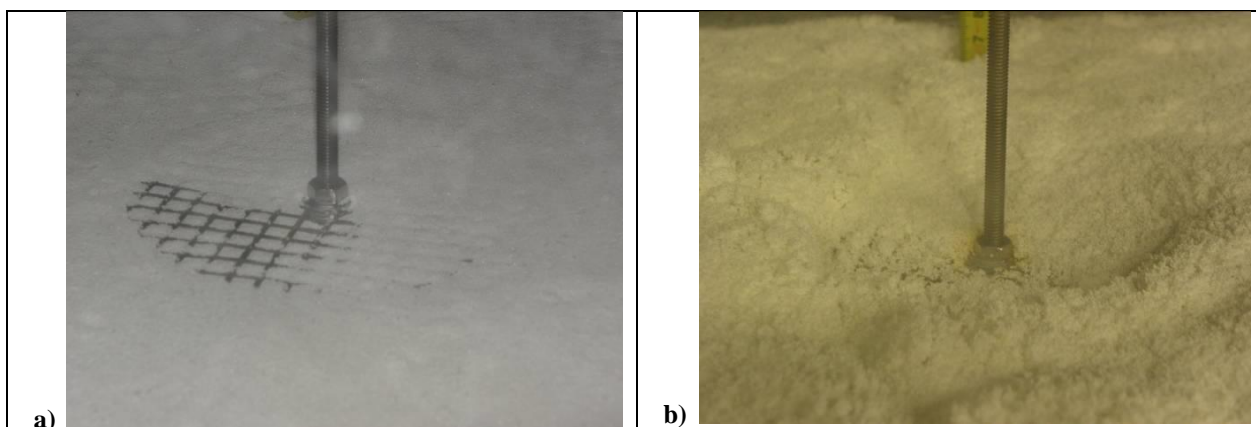


Figure 49 : Photos du capteur de déplacement : a) sur la surface du sel au début de la réaction de déshydratation ; b) enfoncé dans le sel à la fin de la réaction de déshydratation.

Des thermocouples sont également placés au sein du réacteur. La [Figure 50] présente schématiquement l'emplacement des thermocouples dans le réacteur. En fonction de la quantité de sel utilisé le nombre de thermocouples immergés dans le sel réactif varie.

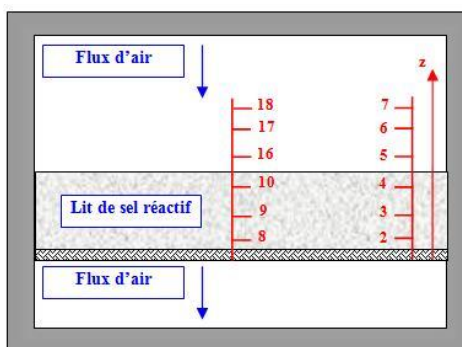


Figure 50 : Emplacement des thermocouples au sein du réacteur. La numérotation utilisée lors de l'enregistrement des valeurs a été conservée.

Le [Tableau 21] présente la position exacte des thermocouples en question. Ces thermocouples présentent une incertitude de mesure de ± 0.3 K suite à un étalonnage.

Chapitre 4

Intitulé du thermocouple	Hauteur (cm)	Intitulé du thermocouple	Hauteur (cm)
T_{18}	9,4	T_7	10,4
T_{17}	7,7	T_6	8,2
T_{16}	5,8	T_5	6
T_{10}	4	T_4	4,2
T_9	2	T_3	2,1
T_8	0,2	T_2	0,2

Tableau 21 : Positionnement des thermocouples placés au sein du sel réactif.

Le [Tableau 22] récapitule les données concernant les appareils de mesure au niveau du réacteur.

Mesure	Température (T)	Masse (m)	Pression différentielle (ΔP)	Epaisseur
Capteur	Thermocouple	Balance	Capteur de pression différentielle	Œil et règle
Incertitude	$\pm 0,3$ K	± 100 g	$\pm 0,5\%$ de la lecture ± 1 Pa	± 3 mm

Tableau 22 : Récapitulatif des appareils de mesure au niveau du réacteur.

L'évaluation des pertes thermiques au niveau du réacteur permet de déterminer la température de l'air au point juste au-dessus et en dessous du solide réactif. La température de l'air est mesurée en entrée et en sortie du réacteur au niveau du banc aéraulique (paragraphes 4.2.2.1 et 4.2.2.2). Entre l'entrée du réacteur et le point avant le sel, la température de l'air diminue à cause des pertes thermiques [Figure 51]. Ceci est également le cas entre le point après le solide réactif et la sortie du réacteur où la sonde de température est placée [Figure 51].

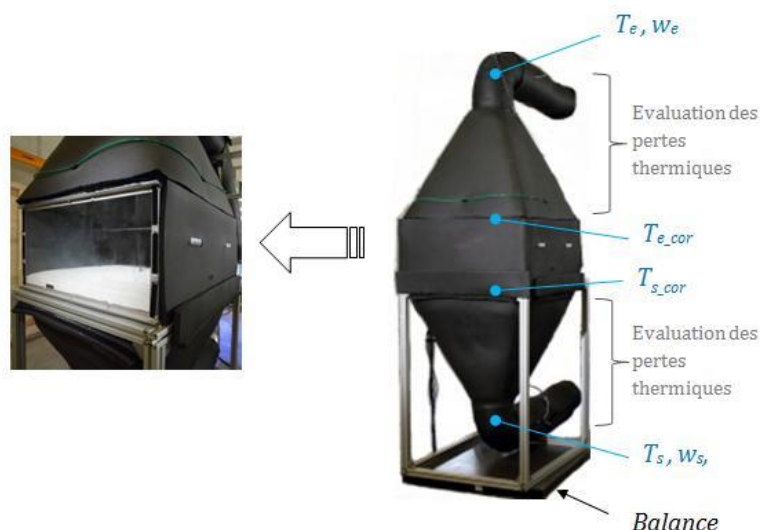


Figure 51 : Représentation schématique du calcul de la température corrigée en entrée et en sortie du réacteur.

Les températures au-dessus et en dessous du sel réactif sont corrigées en tenant compte des pertes thermiques de la manière suivante. Un bilan de puissance en absence de réaction est effectué entre le point de mesure et le point où on souhaite recalculer la température. Ceci est fait pour la partie supérieure et pour la partie inférieure du réacteur.

$$c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} \cdot (T_s - T_{s_cor}) = UA_{react-ext} \cdot (T_{ext} + \frac{T_s}{2} - \frac{T_{s_cor}}{2})$$

$$c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} \cdot (T_{e_cor} - T_e) = UA_{react-ext} \cdot (T_{ext} - \frac{T_{e_cor}}{2} - \frac{T_e}{2})$$

Avec $UA_{react-ext}$ le coefficient des pertes thermiques entre la totalité du réacteur et l'extérieur. La résolution des équations donne :

$$T_{s_cor} = [UA_{react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{react-ext}}{2})] / (\frac{UA_{react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

$$T_{e_cor} = [T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{react-ext}}{2}) + UA_{react-ext} \cdot T_{ext}] / (\frac{UA_{react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

Ces températures corrigées seront appelées par la suite température en entrée et en sortie du lit.

Le calcul du coefficient des pertes thermiques est effectué à l'aide des résultats expérimentaux. Le fonctionnement du dispositif expérimental a été maintenu en l'absence de réaction jusqu'à l'état stationnaire. L'hypothèse que ce coefficient ne dépend pas de la température est effectuée, et le coefficient est supposé identique pour l'hydratation et la déshydratation.

La précision des deux corrélations a été estimée en calculant son incertitude. Le calcul est détaillé en [Annexe 7.5]. Les corrélations ont une précision d'environ 22%.

Néanmoins, pour des essais effectués en hydratation avec une température en entrée du réacteur quasi-égale à la température ambiante (environ 20°C), on observe [Figure 59], [Figure 60] [Figure 79] [Figure 80] et [Figure 82] des paragraphes (4.3.3.2 et 4.4.3.2) que la différence de température entre l'entrée et la sortie est du même ordre de grandeur que l'incertitude de la sonde, c'est-à-dire $\pm 0,4$ K. Pour cette raison, par la suite cette valeur ($\pm 0,4$ K) sera utilisée comme étant la valeur de l'incertitude de mesure sur la température en entrée et en sortie du réacteur.

4.2.2. Présentation des bancs de tests

La fonction du banc de tests est de conditionner l'air humide en entrée du réacteur pour les grandeurs de débit d'air, de température et d'humidité absolue.

D'une manière générale, un tel dispositif est composé au minimum d'un ventilateur, d'un système qui régule l'humidité et d'un système qui régule la température de l'air.

Les fuites d'air constituent une difficulté permanente de tout banc aéraulique. Ces fuites sont provoquées par les pertes de charges singulières du banc et surtout, dans notre cas, par la perte de charge générée par le sel réactif. La conception du

réacteur et du banc, avec le moins de liaisons possibles entre les conduites, permet de limiter les fuites. De plus, l'utilisation du scotch américain et/ou du scotch à mastic aide à diminuer le taux de fuite. De cette manière, le taux de fuites a été évalué entre 5 et 10% du débit initial.

Deux bancs de test ont été utilisés en se basant sur ces principes.

4.2.2.1. Présentation du banc de test BTA (Banc de Traitement d'Air)

L'objectif de ce banc est de valider : 1) le principe de fonctionnement du stockage thermochimique à l'air humide, 2) la stabilité du matériau réactif et 3) la mesure dynamique des grandeurs comme la masse du sel réactif et l'épaisseur du lit réactif.

Le banc de test BTA est composé d'un ventilateur, d'une batterie chaude pour la régulation de la température, d'un système d'humidification et de filtres [Figure 52]. L'air ambiant circule dans le sens indiqué sur la [Figure 52]. Sur la représentation schématique, l'air circule dans le réacteur du haut vers le bas. Il est possible d'inverser les connections des veines d'air afin de faire circuler l'air de bas en haut dans le réacteur.

La pression, l'humidité et la température sont mesurées à l'entrée du banc. Ensuite, le débit d'air est mesuré par un module IRIS, la température est également mesurée après la batterie chaude pour réguler la puissance de la batterie. De plus, la température et l'humidité sont mesurées à l'entrée et à la sortie du réacteur. La perte de charge au niveau du filtre après le réacteur [Figure 52] est également enregistrée. Des filtres (F7 et G4) sont placés en entrée du banc et après le réacteur. La perte de charge du filtre est mesurée pour évaluer son encrassement. Le même dispositif de filtre à particules après le réacteur est également utilisé sur le banc aéraulique MATHER.

La perte de charge au niveau du réacteur, l'épaisseur du lit, le poids du sel réactif et la température au sein du lit sont mesurés durant la réaction. Ces mesures font partie du module réacteur et sont présentées au paragraphe (4.2.1). Ce même dispositif de mesures est également utilisé sur les tests effectués avec le banc aéraulique MATHER.

Le suivi du taux d'hydratation du sel est réalisé par la mesure du poids du sel réactif durant la réaction. Une combinaison de conduites rigides et flexibles (voir [Figure 52]) permet de désolidariser le réacteur du reste du banc. La précision de la mesure a été validée au moyen de tares. Ce système a été également utilisé pour les essais effectués sur le banc MATHER.

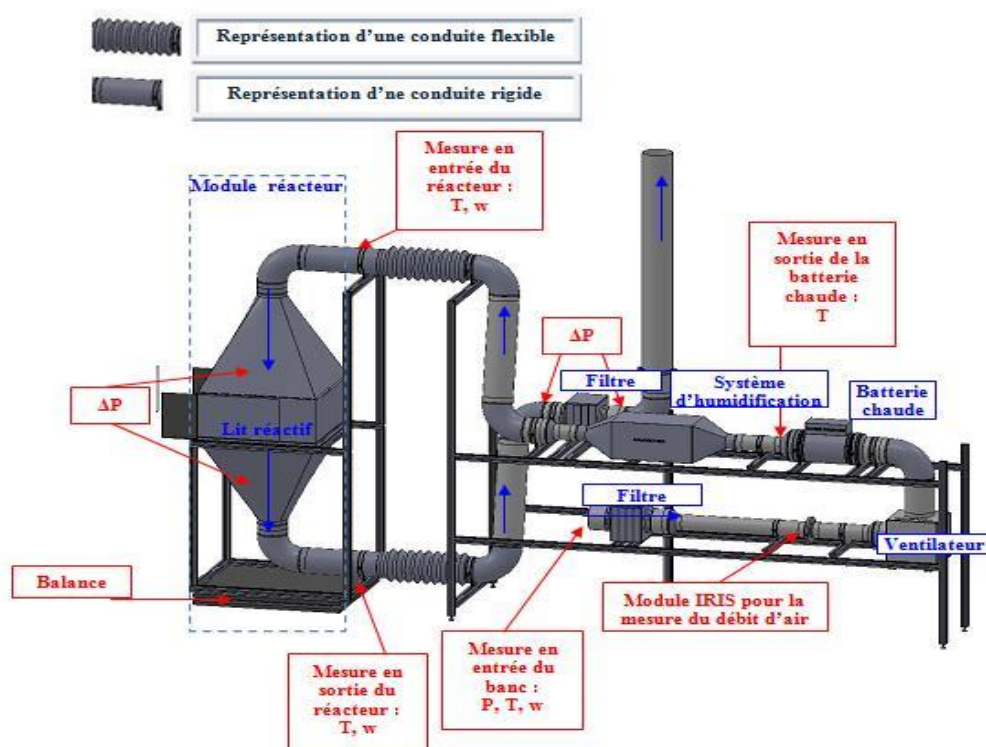


Figure 52 : Représentation schématique du banc de test BTA avec l'emplacement des appareils de mesures.

La gamme de conditionnement de l'air traité par le banc BTA figure au [Tableau 23].

	Valeur minimum	Valeur maximum
Température (°C)	Température ambiante	100
Humidité relative (Hr) (%)	Humidité relative ambiante	85%
Débit (m ³ /h)	80	300

Tableau 23 : Gamme de fonctionnement du banc BTA.

L'incertitude des sondes de température, d'humidité, de pression absolue et de pression différentielle n'ont pas été recalculées. Les valeurs d'incertitude données par les constructeurs sont disponibles figurent au [Tableau 24]. L'incertitude concernant la mesure de débit d'air a été calculé suite à une procédure d'étalonnage.

Mesure	Humidité absolue (w)	Température (T)	Débit	Pression absolue (P)	Pression différentielle (ΔP)
Capteur	Capteur capacitif	PT100	Module IRIS	Capteur de pression absolue	Capteur de pression différentielle
à 20°C	$\pm 0,6$ g _{H2O} /kg _{as}	$\pm 0,1$ K	11% de la valeur	60 Pa	$\pm 0,5\%$ de la lecture ± 1 Pa
à 70°C	inconnue	$\pm 0,1$ K	11% de la valeur	60 Pa	$\pm 0,5\%$ de la lecture ± 1 Pa

Tableau 24 : Incertitudes des appareils des mesures utilisés au banc BTA.

La régulation de la batterie chaude est effectuée avec la mesure de la température en entrée du circuit ainsi qu'avec la mesure de température à la sortie de la batterie chaude ou avec la mesure en entrée du réacteur. La régulation du débit d'air dépend de la mesure en entrée du réacteur. Une régulation, de type PID, a été développée sous LabVIEW.

La régulation du système d'humidification est effectuée avec la mesure de l'humidité en entrée du circuit et avec la mesure en entrée du réacteur. La régulation du système d'humidification est manuelle. Deux systèmes d'humidification ont été utilisés. Le premier intitulé PAD consiste en un carton humidifié avec de l'eau du réseau, traversé par le flux d'air. Ce système peu stable a été remplacé par un système d'humidification par spray. Dans les deux cas, il s'agit d'humidification à enthalpie constante. De plus, l'humidification du flux d'air a été fortement influencée par les conditions météorologiques car le banc n'était pas placé dans un environnement de test conditionné en température et en humidité. Pour ces raisons, les conditions en entrée du réacteur étaient parfois peu stables en particulier pour les réactions d'hydratation.

Ce banc a permis d'effectuer les essais sur l'alun de potassium et d'accomplir les objectifs décrits au début du paragraphe. Par la suite, le banc BTA a été remplacé par le banc aéraulique MATHER.

4.2.2.2. Présentation du banc de test MATHER (Module Aéraulique THERmique)

Le banc MATHER est un banc de test aéraulique de haute qualité. De l'air ambiant extérieur est prélevé puis déshumidifié et refroidi avant d'être traité pour être amené aux conditions souhaitées. Il passe ensuite à travers une batterie chaude, puis un système de chaudières à vapeur humidifie l'air et enfin une deuxième batterie chaude régule finement la température d l'air soufflé.

La [Figure 53] présente un schéma simplifié du circuit de traitement de l'air.

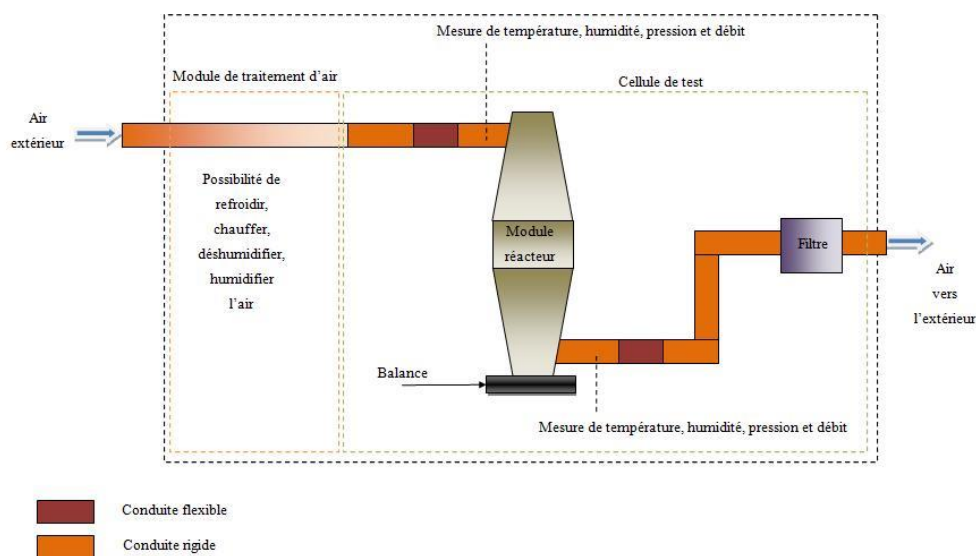


Figure 53 : Schéma de principe du banc aéraulique MATHER.

Chapitre 4

La gamme de conditionnement de l'air traité par le banc MATHER est présentée au [Tableau 25].

	Valeur minimum	Valeur maximum
Température (°C)	0	100
Humidité absolue (w) ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{as}}$)	0,5	25
Débit (m^3/h)	60	3000

Tableau 25 : Gamme de fonctionnement de MATHER.

La température, l'humidité absolue, le débit et la pression sont mesurés en amont et en aval du dispositif expérimental.

Le [Tableau 26] indique les incertitudes de mesures du banc MATHER. Ces valeurs sont issues d'un étalonnage de chaque appareil de mesure.

Mesure	Humidité absolue	Température	Débit
Capteur	Capteur capacitif	PT100	Capteur de vitesse d'air à effet vortex
Hydratation	$\pm 0,3 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{as}}$	$\pm 0,4 \text{ K}$	1% de la valeur + $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$
Déshydratation	$\pm 1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{as}}$	$\pm 0,4 \text{ K}$	1% de la valeur + $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$

Tableau 26 : Incertitudes des appareils des mesures utilisés au banc de test MATHER.

4.2.3. Protocoles expérimentaux

Les essais ont été effectués en conditions statiques et en conditions dynamiques. Les paramètres contrôlés sont la température, l'humidité et le débit d'air en entrée du réacteur. Un, deux ou trois de ces paramètres peuvent être modifiés. Les consignes utilisées en entrée du réacteur pour chaque test sont données aux paragraphes (4.3.2) et (4.4.2). La transition de la réaction d'hydratation à celle de déshydratation, et inversement, est décrite ci-dessous pour chaque banc aéraulique (paragraphes 4.2.3.1 et 4.2.3.2).

4.2.3.1. Pour le banc de test BTA

Le passage de la réaction d'hydratation à celle de déshydratation, et inversement, était enclenché directement après la fin de chaque réaction. Il en résulte que pour une transition déshydratation-hydratation la chaleur sensible du matériau déshydraté était récupérée au début de la réaction d'hydratation. A l'inverse, lors d'un passage d'une hydratation à une déshydratation, la chaleur du flux d'air servait en partie au départ à amener le sel hydraté à la température de réaction.

4.2.3.2. Pour le banc de test MATHER

La régulation plus précise du banc MATHER permet la mise en place d'une stratégie de transition entre les deux réactions évitant les effets décrits au paragraphe précédent. Cette stratégie vise à une mise en température du sel durant une phase de transition entre les deux réactions sans provoquer le début de la réaction inverse.

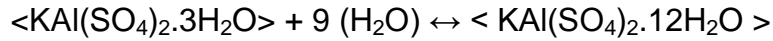
Chapitre 4

Ceci est effectué de la manière suivante : durant la phase de transition entre une hydratation et une déshydratation, les conditions du flux d'air continuent à provoquer la réaction d'hydratation. Puis lorsque le solide est amené à la température souhaitée pour la déshydratation, l'humidité absolue réduite brusquement de façon à provoquer la réaction de déshydratation. Le même principe est appliqué lors du passage d'une déshydratation à une hydratation.

4.3. Les essais sur l'alun de potassium

4.3.1. Rappels sur le matériau

La réaction en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction est de 44,2 kJ/mol_{H₂O} et l'entropie de la réaction est de 109,8 J/K mol_{H₂O}. Ces valeurs ont été mesurées et communiquées par PROMES [Stitou 2010]. L'incertitude de ces valeurs n'est pas connue. L'équilibre de la réaction, superposé sur le diagramme de Mollier, est représenté à la [Figure 54].

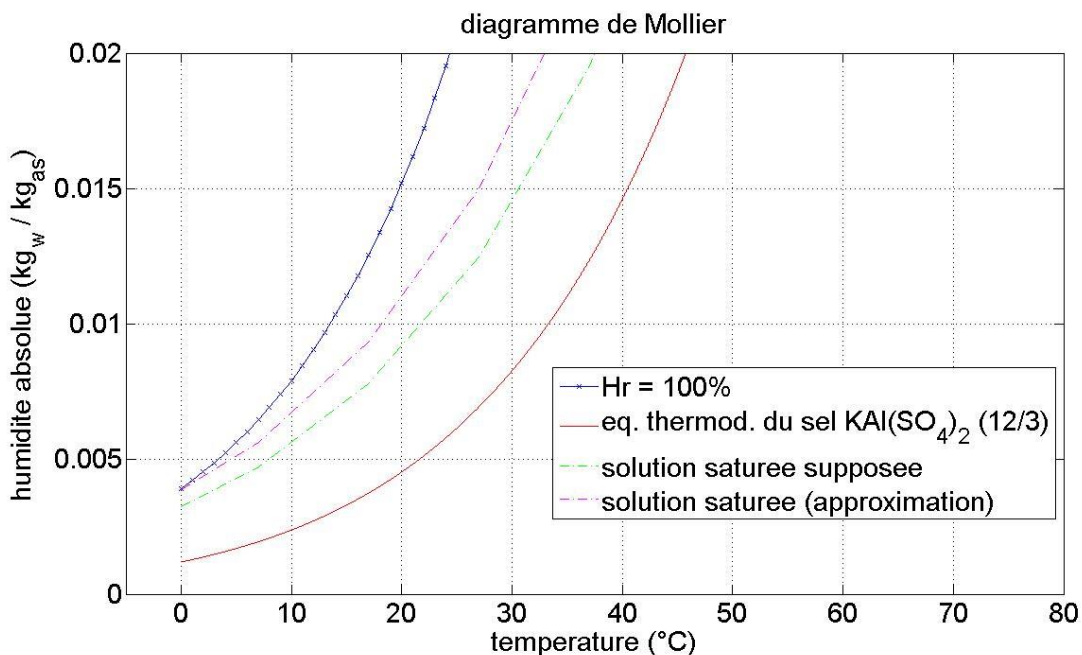


Figure 54 : Equilibre thermodynamique de l'alun de potassium.

Pour les sels hygroscopiques, une limite de solution saturée se situe entre l'équilibre thermochimique et la courbe de saturation de l'eau. Selon la méthode proposée par [Rambaud 2009], la courbe de solution saturée serait une droite dans le diagramme de Clausius-Clapeyron qui rejoindrait l'eutectique et le point de fusion.

Concernant l'alun de potassium, la température de fusion de l'alun de potassium 12-hydraté est de 93°C. Ne disposant pas du diagramme de phase pour ce sel, la température de l'eutectique n'est pas connue. Cependant, il y a la certitude qu'à 0 °C, la solution saturée de l'alun correspond à une humidité absolue inférieure à celle de la courbe de saturation de l'eau. Ainsi, le deuxième point pour tracer la courbe de saturation est l'humidité absolue de la courbe de saturation de l'eau à 0°C. De cette manière, on obtient une approximation de la zone de mise en solution de l'alun de potassium (courbe intitulée « solution saturée (approximation) » à la [Figure 54]).

Cette méthode permet de déterminer la zone où la solution saturée est certaine. Or il convient de prendre une marge car la solution saturée peut se rencontrer pour une

humidité relative plus basse. La courbe intitulée « solution saturée supposée » à la [Figure 54] montre la zone à partir de laquelle la saturation peut se produire.

4.3.2. Conditions opératoires des essais

La quantité de sel utilisée était de 25 kg d'alun de potassium 12-hydraté. Trois échantillons ont été testés, tous issus du même fournisseur. La pureté du sel utilisé est donnée en [Annexe 7.6]. Les essais avec les deux premiers échantillons (intitulés série 1 et série 2) ont eu lieu sur le banc BTA. Les essais sur le troisième échantillon ont été effectués sur MATHER. Les deux premiers échantillons étaient constitués d'alun de potassium 12-hydraté en vrac. Au contraire le troisième échantillon était constitué de grains tamisés d'un diamètre moyen de 400 μm .

Les conditions de l'air entrant, pour les essais effectués sur MATHER, sont présentées au [Tableau 27]. Il s'agit des essais avec des conditions opératoires stationnaires.

	Réaction	T_e (°C)	w_e (g _{H2O} /kg _{as})	\dot{V}_{as} (m ³ /h)	\dot{m}_{as} (kg/h)
1	Déshydratation	60,5	7,5	155	165
1	Hydratation	15	7,5	143	167
2	Déshydratation	60,5	7,5	105	111
2	Hydratation	15	7,5	95	111

Tableau 27 : Conditions opératoires des essais effectués sur l'alun de potassium sur MATHER.

Les gammes de température et d'humidité des essais effectués sur le banc BTA étaient les mêmes. Cependant, en raison des spécificités du banc décrites au paragraphe (4.2.2.1), chaque essai effectué sur BTA présente des conditions opératoires différentes, liées aux conditions extérieures. Ces essais ont eu lieu avec un débit volumique d'environ 150 m³/h.

Le flux de circulation de l'air était descendant pour quasiment tous les essais. Seuls, deux essais de la première série ont eu lieu avec un flux d'air ascendant.

4.3.3. Résultats des essais sur l'alun de potassium

4.3.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau

Les essais présentés ci-dessous montrent les performances énergétiques du sel. En raison d'incidents techniques survenus lors de certains essais, tous les résultats ne sont pas présentés. Cependant, la numérotation des essais a été maintenue afin de montrer le déroulement des cycles.

La [Figure 55] présente l'avancement de la réaction pour la première série d'essais avec un flux d'air descendant. Durant cette série, 18 cycles ont été effectués dont 12 sont exploitables. L'incertitude de la mesure sur l'avancement de la réaction pour l'alun de potassium est de $\pm 1,17\%$ en hydratation et en déshydratation.

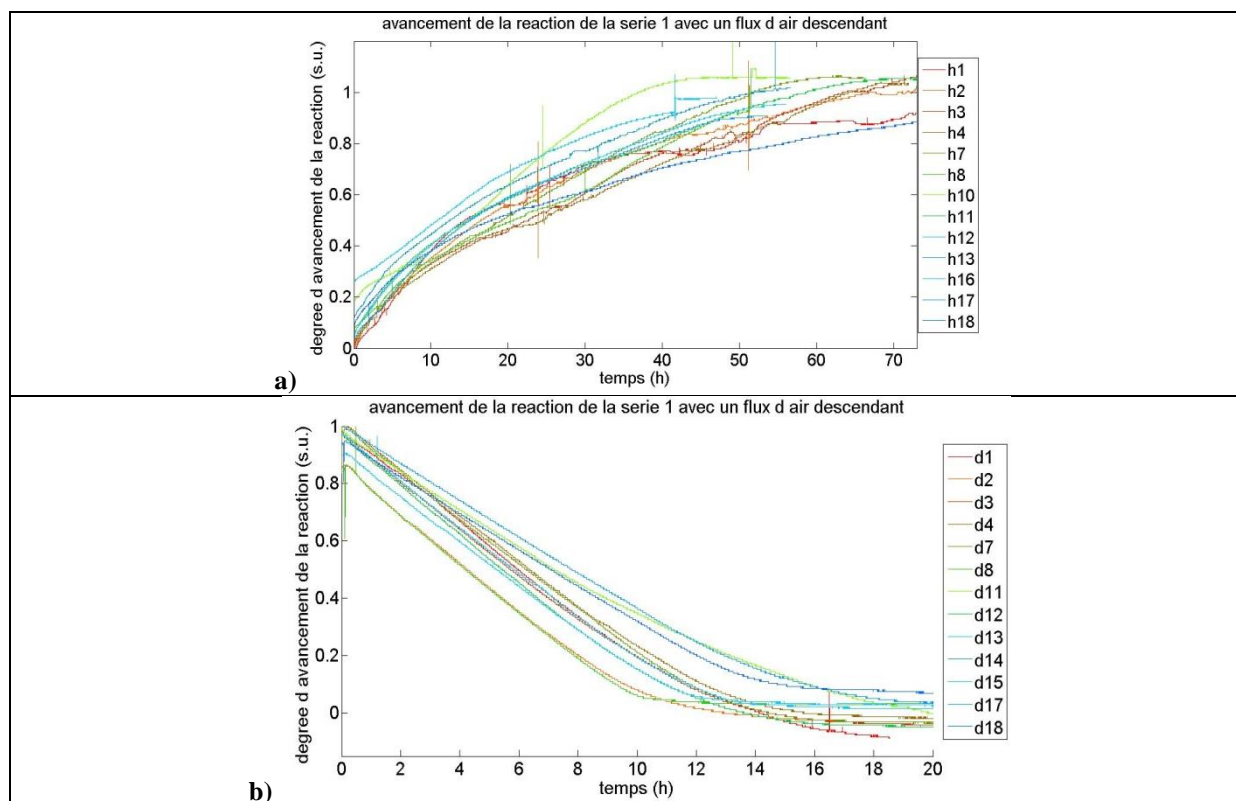


Figure 55 : Avancement de la réaction pour la première série d'essais : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.

La [Figure 56] présente l'avancement de la réaction pour la deuxième série d'essais.

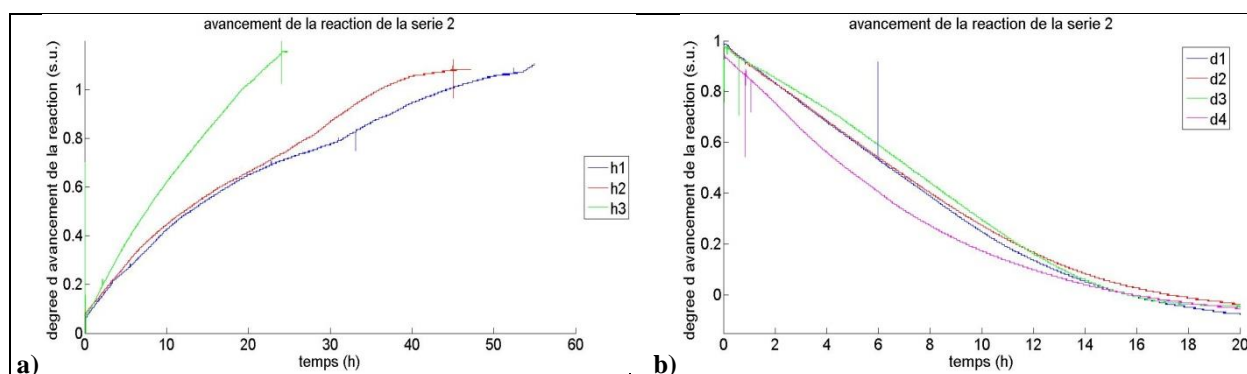


Figure 56 : Avancement de la réaction pour la deuxième série d'essais : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.

La stœchiométrie

La stœchiométrie mesurée par PROMES [Stitou 2010] concernant l'alun de potassium était non entière. Un coefficient de 9,2 et 9,6 moles d'eau a été enregistré lors de deux essais en ATG-DSC. Cependant, un coefficient de 9 a été adopté.

En effet, des coefficients stœchiométriques non entiers peuvent exister (comme pour le Na_2S [de Boer 2003] et le MgSO_4 [Ferchaud 2012]) mais ils sont assez rares.

Chapitre 4

Nos essais confirment les mesures de PROMES. Des stœchiométries allant de 9,2 jusqu'à 9,8 moles d'eau ont été observées [Annexe 7.7]. L'incertitude expérimentale sur les mesures précédentes est de $\pm 0,21$ mol d'eau.

L'existence d'un équilibre non entier serait une explication. Une autre explication est la manifestation d'un phénomène de condensation capillaire après la fin de la réaction.

Cependant, la conclusion de PROMES, c'est à dire un coefficient stœchiométrique de 9, a été conservée. Pour cette raison plusieurs courbes des [Figure 55] et [Figure 56] dépassent un peu les limites $X=0$ et $X=1$.

Cyclabilité du matériau

Les courbes d'avancement de la réaction des [Figure 55] et [Figure 56] ne sont pas toutes superposées parce que l'humidité absolue de l'air entrant dans le réacteur n'est pas suffisamment contrôlée (influence des conditions extérieures et système d'humidification perturbant le début des essais).

Néanmoins, malgré ces instabilités, le matériau présente une très bonne cyclabilité sur 18 cycles. De plus les cycles successifs ne dégradent pas les performances énergétiques du matériau.

Influence du sens d'écoulement

La [Figure 57] présente l'avancement de la réaction pour les essais effectués avec un flux d'air ascendant.

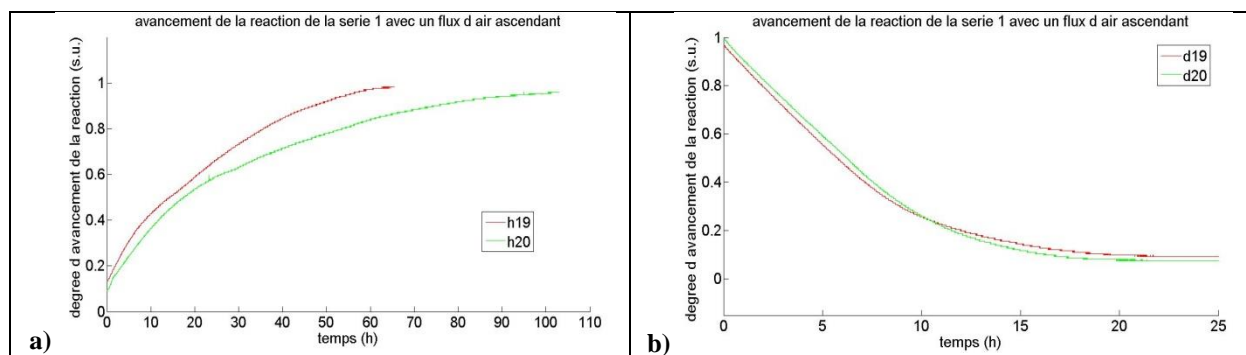


Figure 57 : Avancement de la réaction pour la première série de tests pour les essais effectués avec un flux d'air ascendant : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.

Avec un flux ascendant, une expansion du lit a été observée par rapport à l'état du lit lors de l'essai avec flux descendant juste avant l'inversion du sens de circulation de l'écoulement. Cependant, la quantification de cette expansion n'était pas possible à cause de l'absence d'appareil de mesure de l'épaisseur du lit installé à ce moment sur le réacteur.

Durant la deuxième hydratation, un passage préférentiel est apparu dans un angle du réacteur. Ceci s'est manifesté tout d'abord par un léger phénomène de fluidisation et d'entraînement qui a repoussé une partie du sel, augmentant ainsi le passage préférentiel. Ce phénomène s'est donc aggravé au fil du temps, l'avancement de la réaction de cette hydratation est plus lent et faible que lors des autres cycles car une

forte portion de l'air passait dans cette zone préférentielle plutôt que de traverser le lit réactif.

Pour éviter ce type de problème, le fonctionnement du réacteur en flux ascendant n'a pas été renouvelé.

Influence du débit d'air

La [Figure 58] montre l'avancement de la réaction pour les essais effectués sur le banc aéraulique MATHER.

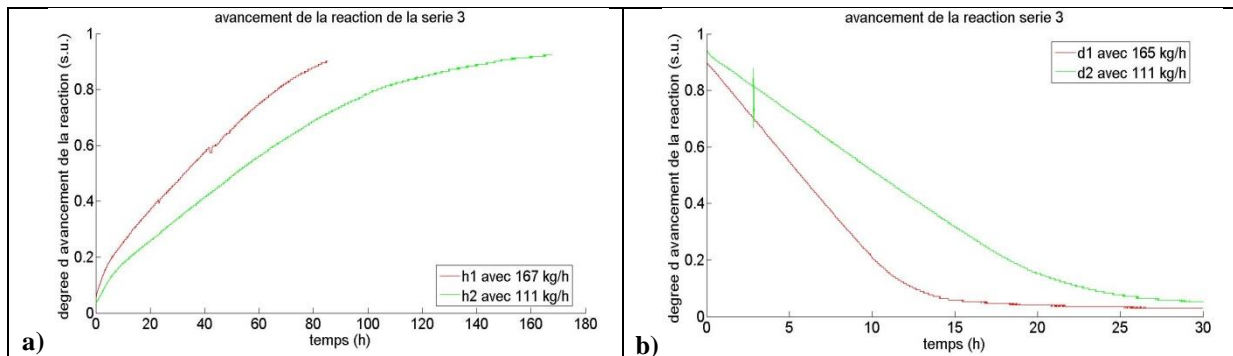
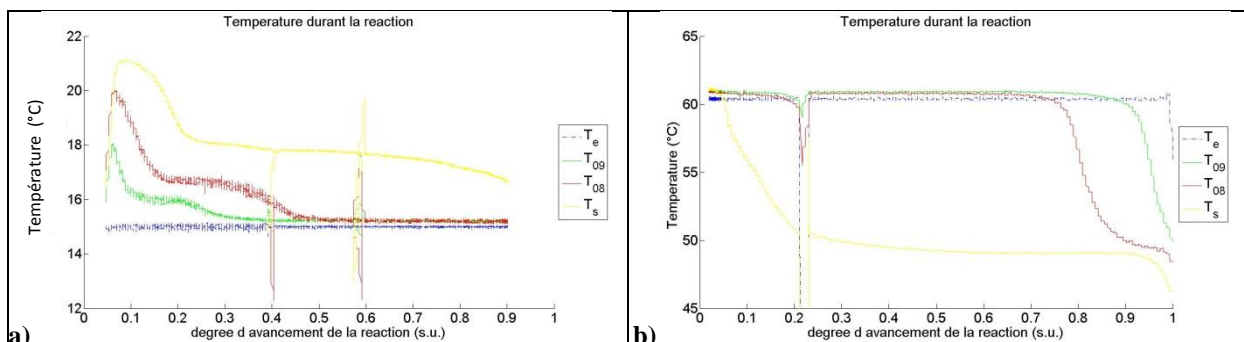


Figure 58 : Avancement de la réaction pour la troisième série de tests effectués sur MATHER : a) pour la réaction d'hydratation ; b) pour la réaction de déshydratation.

On observe que plus le débit massique de l'air est important plus la réaction se déroule vite.

4.3.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction

L'évolution des températures mesurées en sortie du réacteur et au sein du sel est présentée à la [Figure 59]. Ces résultats sont tirés de la troisième série d'essais (cycle 1 de la 3^{ème} série). Cependant, les conclusions dégagées s'appliquent pour toutes les séries d'essais effectués avec l'alun de potassium.



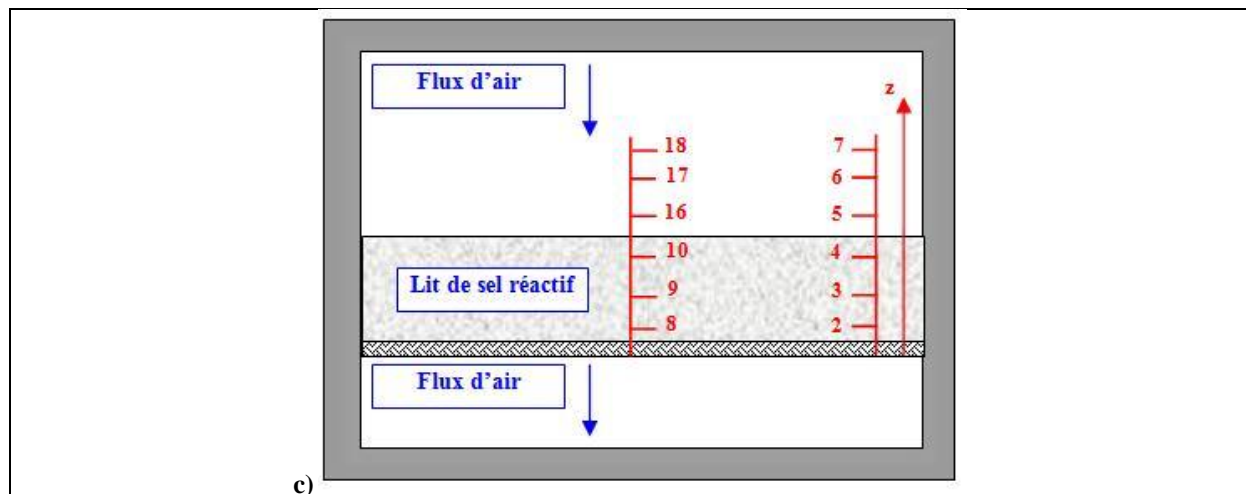


Figure 59 : Evolution des températures durant les réactions : a) d'hydratation ; b) de déshydratation ; c) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du réacteur.

Ces graphiques montrent un front de réaction. En effet, les températures mesurées au sein du sel rejoignent assez brusquement la température d'entrée les unes après les autres. Le premier thermocouple qui rejoint la température d'entrée est celui placé en premier dans le sens de l'écoulement d'air et ainsi de suite pour les autres. Cette observation nous permet de parler d'un front de réaction. Le sens de déplacement du front est le même que le sens de circulation du flux d'air, c'est-à-dire descendant.

En hydratation, l'évolution des températures présente un comportement avec un premier palier de courte durée suivi d'un second palier plus stationnaire. Or cela ne semble pas provenir d'un phénomène d'inertie thermique, mais semblerait être la présence de deux équilibres de réaction ou une double hystérésis de réaction. La notion d'hystérésis de réaction est explicitée aux paragraphes (4.3.3.4) et (4.4.3.5). Des mesures en ATG-DSC permettraient de confirmer cette hypothèse.

Ce phénomène n'est pas observé lors de la déshydratation. Or la montée en température préalable à cette réaction se déroule en restant juste à gauche de l'équilibre reconnu. Ainsi, s'il y a un équilibre supplémentaire situé plus à gauche, alors la réaction correspondante aurait lieu durant cette phase transitoire.

Influence du sens d'écoulement

La [Figure 60] présente l'évolution des températures durant la déshydratation pour un essai effectué avec un flux d'air ascendant. Il s'agit du cycle 19 de la première série d'essais.

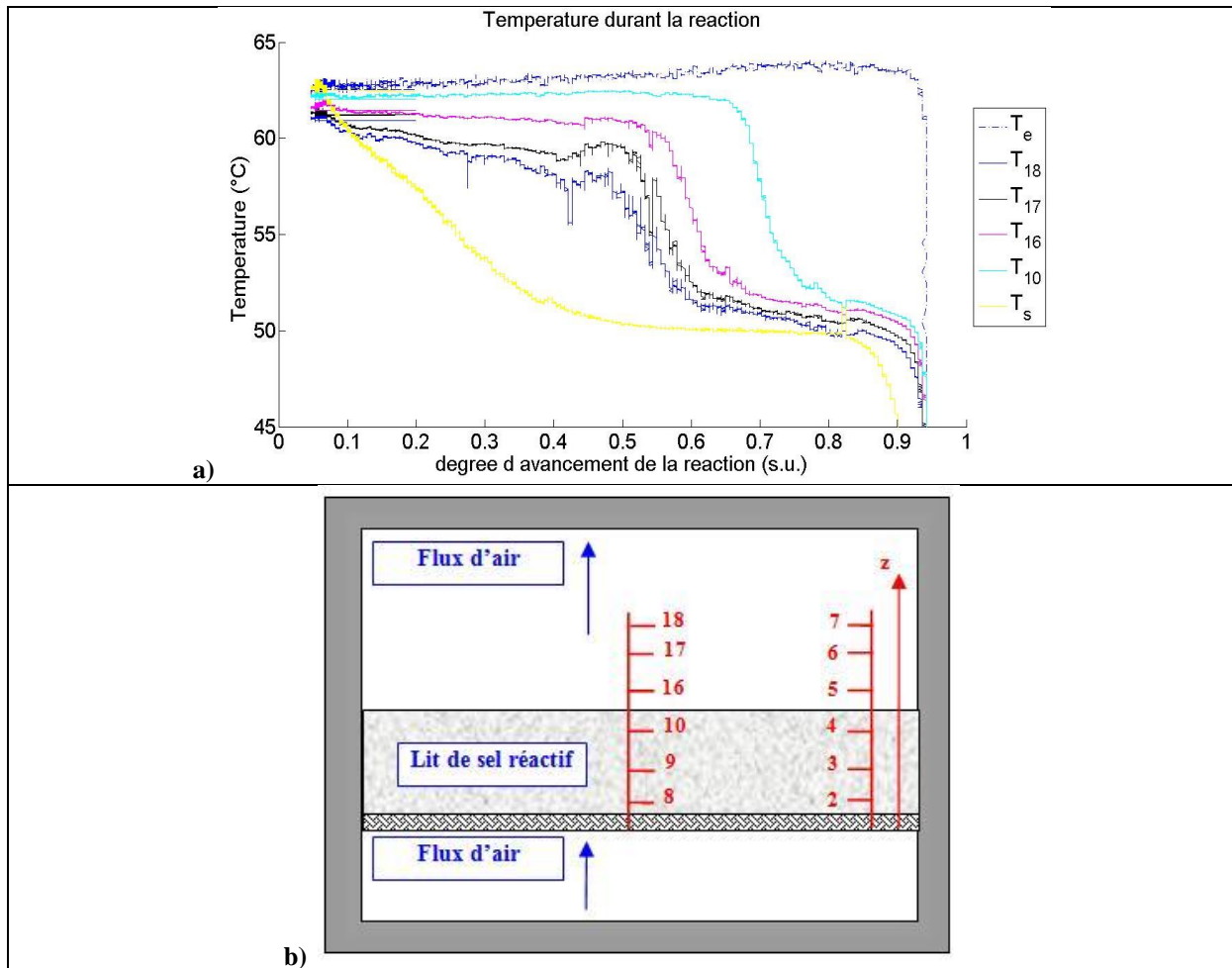


Figure 60 : Evolution des températures pour un essai effectué avec un flux d'air ascendant pour les réactions : a) de déshydratation ; b) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du réacteur.

Malgré les instabilités présentées surtout en hydratation ces essais mettent toujours en évidence la présence d'un front de réaction. Le point important est que le sens de déplacement du front de réaction est toujours dans le sens de circulation de l'air.

Ces deux résultats mettent en évidence que le sens de déplacement du front de réaction est le même que celui de la circulation de l'air au sein du réacteur.

4.3.3.3. Efficacité de la réaction

Il s'agit d'un rapport entre la différence des conditions opératoires en entrée et en sortie de réacteur sur la différence des conditions maximales théoriques.

L'efficacité de réaction indique le niveau de puissance (ou de température) obtenu effectivement par rapport au niveau maximum théorique. Son calcul se base sur la définition de la droite de charge et utilise les mesures de températures ou d'humidité absolue :

$$\mu_r(T) = \text{abs} \left(\frac{T_o - T_i}{T_i - T_{eq}} \right)$$

$$\mu_r(w) = abs\left(\frac{w_o - w_i}{w_i - w_{eq}}\right)$$

$$\mu_r(h) = abs\left(\frac{h_i - h_o}{h_i - h_{eq}}\right)$$

La [Figure 61] présente l'efficacité de la réaction.

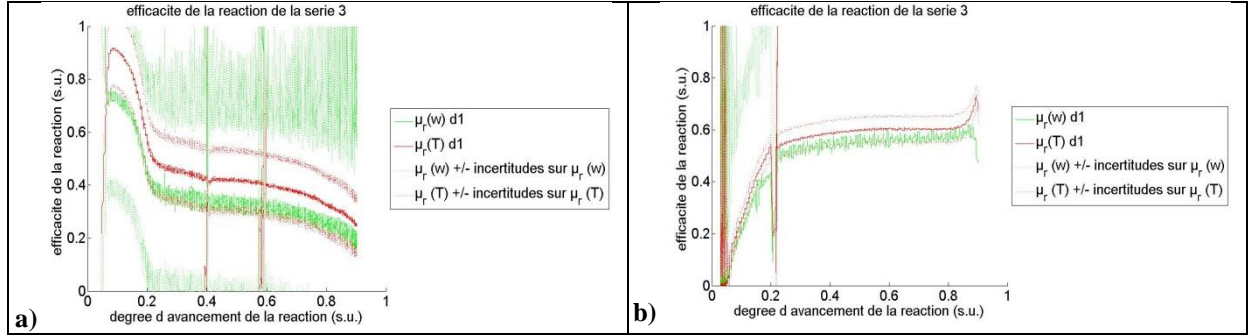


Figure 61 : Efficacité de la réaction pour : a) une hydratation ; b) pour une déshydratation.

En théorie, les deux options de calcul de l'efficacité devraient fournir le même résultat. Les résultats expérimentaux le confirment en prenant en compte les incertitudes de mesures.

4.3.3.4. Démonstration expérimentale de la droite de charge et hystérésis de réaction

Les essais effectués permettent aussi de démontrer la théorie de la droite de charge présentée au chapitre 3 (paragraphe 3.2.2.1). Pour rappel, l'expression de la droite de charge est la suivante :

$$w_s = w_e - \frac{c_{p-as} + w_e c_{p-v}}{\Delta h_r^0} \cdot (T_s - T_e)$$

Cette relation présente l'avantage de déterminer les conditions du flux d'air après la réaction, en conditions stationnaires et ce à partir des conditions opératoires en entrée du dispositif expérimental.

La [Figure 62] montre les conditions opératoires, les conditions de sortie de l'air et l'équilibre du sel superposés sur un diagramme de Mollier.

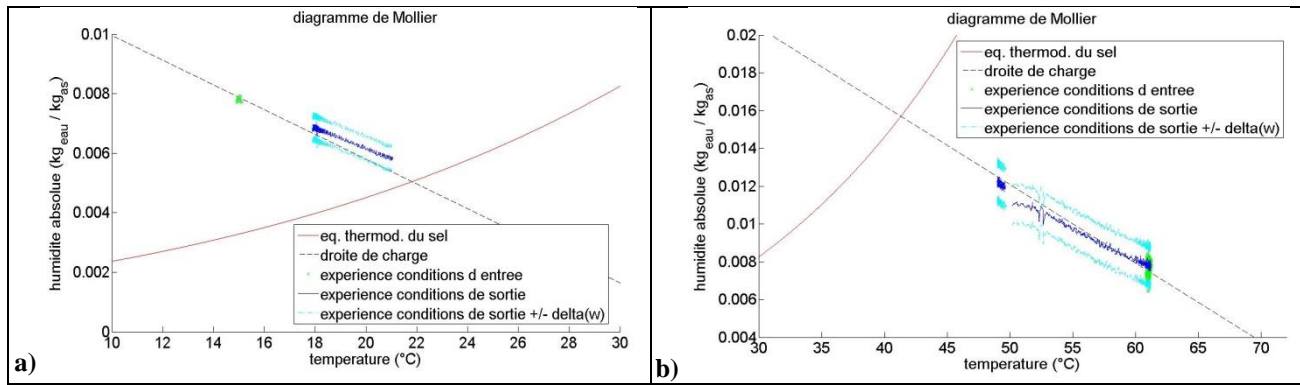


Figure 62 : Démonstration expérimentale de la droite de charge pour : a) une hydratation ; b) une déshydratation.

On observe que les données expérimentales confirment la validité de la droite de charge. Par ailleurs, des essais avec d'autres débits montrent que la droite de charge est indépendante du débit d'air.

Les conditions de l'air à la sortie du réacteur ne se trouvent pas sur la courbe d'équilibre du sel. Pour tous les essais, un écart minimum est constaté entre l'équilibre et la sortie : ceci traduit la présence d'une hystérésis de réaction.

L'hystérésis pour le bromure de strontium ainsi que d'autres sels a également été observée par [Lahmidi 2005]. Les difficultés de régulation de l'humidité rencontrées lors des essais sur BTA font que ces tests ne peuvent pas être utilisés pour déterminer la position de l'hystérésis, par contre les essais de la troisième série auraient pu permettre d'évaluer la position de l'hystérésis. Cependant, seuls deux essais ont pu être réalisés, et nous ne disposons pas de suffisamment de résultats expérimentaux pour déterminer avec certitude la position de l'hystérésis de réaction.

4.3.3.5. Puissance durant les réactions

La puissance thermique de la réaction peut être calculée selon trois méthodes différentes en utilisant différentes mesures [Marias 2011].

La première méthode consiste à effectuer un bilan massique sur la variation de la masse du solide réactif.

$$\dot{Q}_m = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}$$

La deuxième méthode consiste à effectuer le même bilan de masse mais cette fois-ci sur la vapeur d'eau qui traverse le réacteur en utilisant les capteurs d'humidité.

$$\dot{Q}_w = \dot{m}_{as} \cdot (w_i - w_o) \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}$$

La troisième méthode est basée sur le bilan enthalpique sur l'air humide traversant le réacteur. Cette approche a été explicitée au chapitre 3 (paragraphe 3.2.2.1 et 3.2.2.4).

Chapitre 4

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot (w_i - w_o) + (h_{ah}(T_o) - h_{ah}(T_i))]$$

Pour le calcul des enthalpies de l'air humide, de l'air sec et de la vapeur d'eau, les relations suivantes ont été utilisées :

$$h_{ah} = h_{as} + w \cdot h_v$$

$$h_{as} = 1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,5357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T$$

(précision de la corrélation : +/-0,032% de T= -25°C à +100°C ; avec T en [°C])

$$h_v = -1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770$$

(précision de la corrélation : +/-0,022% de T= -25°C à +90°C ; avec T en [°C])

Ces corrélations utilisées pour le calcul de l'enthalpie de l'air sec et de la vapeur d'eau ont été sélectionnées en raison de leur meilleure précision [ASHRAE 1997]. Le calcul de la capacité thermique à pression constante (c_p) en fonction de la température est directement intégré dans ces expressions.

La [Figure 63] montre l'évolution de la puissance de la réaction.

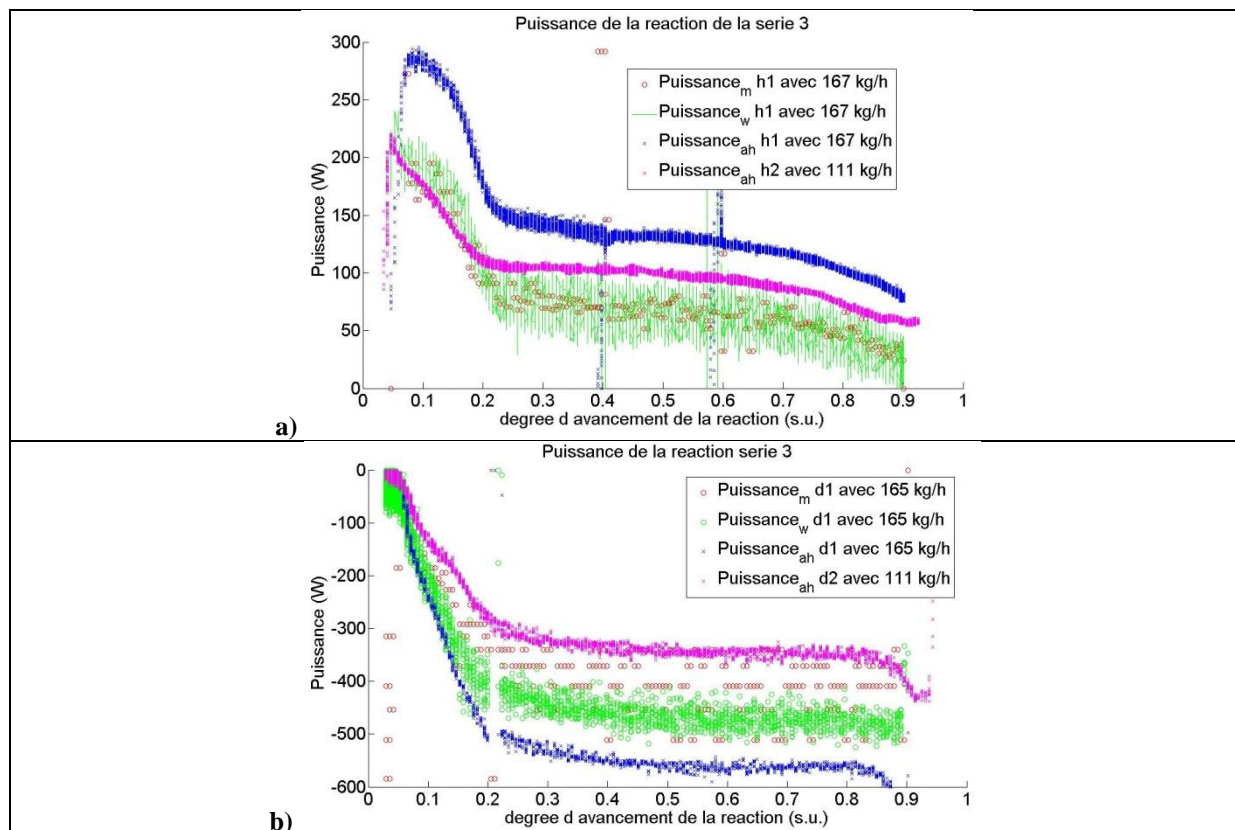


Figure 63 : Puissance de la réaction.

Les trois méthodes de calcul sont équivalentes en négligeant les pertes thermiques et donnent théoriquement les mêmes résultats. Le tableau ci-dessous [Tableau 28] présente deux exemples d'un cas représentatif et montre les incertitudes de mesures

en hydratation. Il apparait que le calcul de la puissance sur l'air humide a une incertitude très élevée [Annexe 7.5]. L'incertitude sur l'humidité en déshydratation n'étant pas connue [Tableau 24], l'incertitude sur la puissance ne peut pas être calculée

	Valeur calculée – incertitude (W)	Valeur calculée (W)	Valeur calculée + incertitude (W)
\dot{Q}_w (hydratation)	-79	99	277
\dot{Q}_{ah} (hydratation)	-1624	142	1908

Tableau 28 : Exemple d'incertitude sur la puissance en hydratation.

La courbe de couleur magenta des [Figure 63a] et [Figure 63b] permet d'étudier l'influence du débit sur la puissance de la réaction. Les essais du premier cycle ont eu lieu avec un débit de 165 kg/h et celles du second cycle avec 111 kg/h. La relation proportionnelle entre le débit massique et la puissance est manifestée.

4.3.3.6. Evolution de la perte de charge durant les réactions et densité énergétique

La [Figure 64] présente l'évolution de la perte de charge durant la réaction pour la première série d'essais.

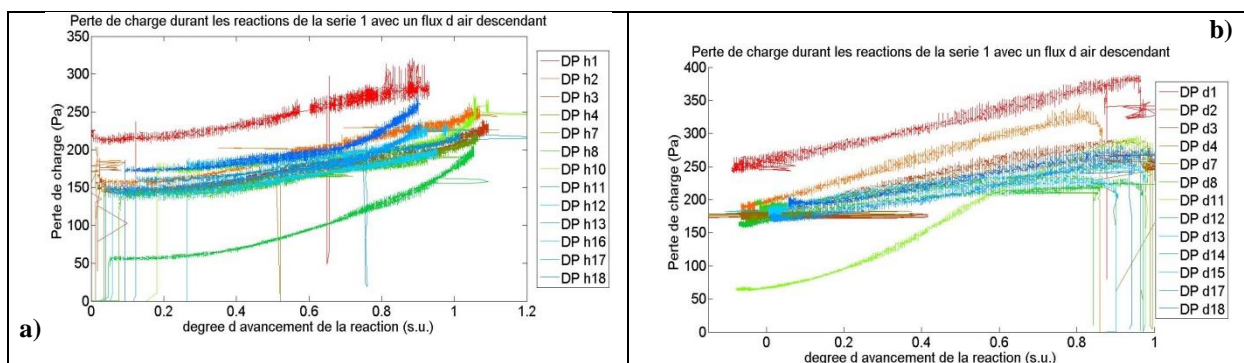


Figure 64 : Evolution de la perte de charge de la première série d'essais : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

L'évolution de la perte de charge durant la réaction pour la deuxième série d'essais est présentée à la [Figure 65].

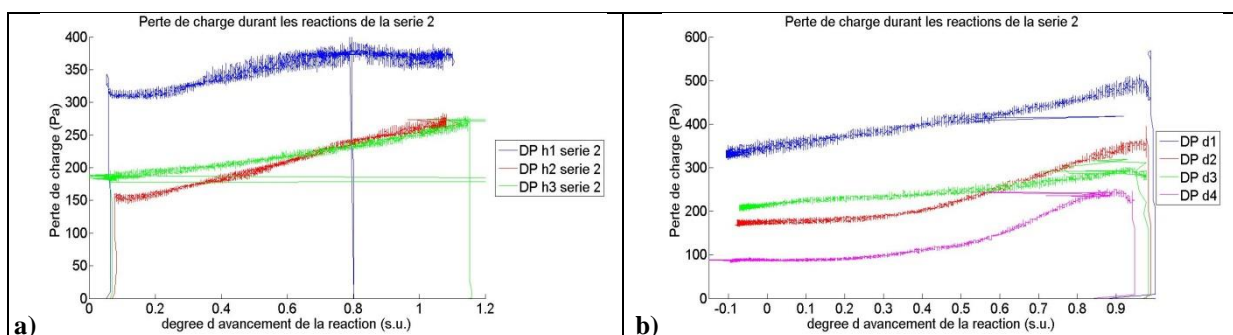


Figure 65 : Evolution de la perte de charge de la deuxième série de tests : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

On observe que la perte de charge diminue au fur et à mesure des cycles, puis se stabilise. Cette observation se vérifie sur la première et sur la deuxième série d'essais.

La porosité et la perméabilité du lit réactif n'ont pas pu être mesurées parce que le système de mesure de l'épaisseur avec la règle a été installé sur le réacteur uniquement pour les essais avec le bromure de strontium. Néanmoins, une mesure de l'épaisseur du lit d'alun de potassium a été effectuée lors de la mise en place de sel pour la troisième série de tests sur le banc MATHER et une deuxième mesure a été effectuée à la fin de cette série au moment de vider le réacteur. L'épaisseur initiale du lit était de 3,5 cm et l'épaisseur finale de 4 cm. Le sel était sous forme hydratée lors des deux mesures. Les densités énergétiques respectives étaient donc de 260,44 kWh/m³ et de 227,88 kWh/m³ alors que la densité énergétique intrinsèque (le solide est considéré comme un bloc non-poreux) de l'alun de potassium sous sa forme hydratée est de 410 kWh/m³.

4.3.3.7. *Phénomène de mise en solution-solution saturée*

Les conditions opératoires de la dixième hydratation sont situées au-delà de la limite approximée de mise en solution de l'alun de potassium (courbe intitulée « solution saturée (approximation) » de la [Figure 54]). L'humidité relative était supérieure à 88 % quasiment tout au long de l'essai. De fait, la dixième hydratation de la première série d'essais était plus rapide que les autres hydratations de la même série [Figure 66]. La perte de charge mesurée durant cette hydratation a été plus importante que celle mesurée lors de l'hydratation précédente alors que la perte de charge baissait jusque-là cycle après cycle [Figure 64a] et [Figure 67a].

La majorité des références bibliographiques disponibles dans la littérature concernant des essais dans la zone de mise en solution font état de difficultés irréversibles pour la réaction d'hydrate MgCl₂ (6/2) [van Essen 2010], [Zondag 2010]. Selon [van Essen 2010] et [Zondag 2010], une telle hydratation provoque la formation d'une couche très dure et quasiment imperméable pour la vapeur d'eau et/ou le flux d'air. Par conséquent, la réaction est alors complètement bloquée.

Les résultats de nos essais sur l'alun de potassium montrent que ce phénomène n'est pas bloquant pour les cycles suivants [Figure 55a] et [Figure 66]. La déshydratation qui a suivi la mise en solution (courbe intitulée d11 de la [Figure 66]) était plus lente mais ensuite un comportement identique aux essais précédentes est observé [Figure 66].

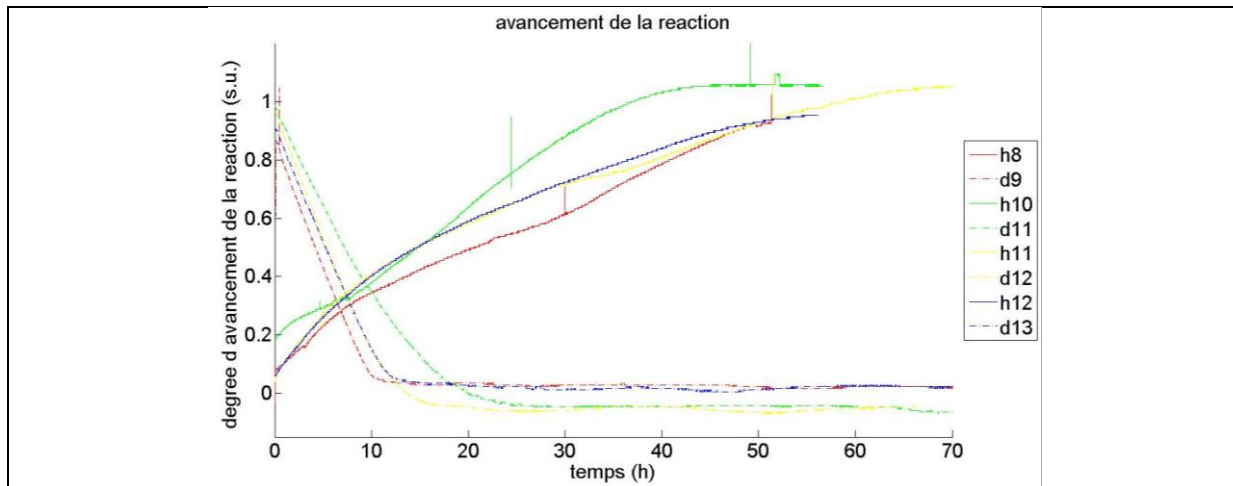


Figure 66 : Avancement de la réaction pour l'essai de mise en solution (h10) et aussi avant et après.

La perte de charge mesurée durant la onzième déshydratation est passée par une valeur plus importante que les autres déshydratations avant d'arriver à une valeur très faible par rapport à celle mesurée durant les autres essais de la même série [Figure 67a]. Ensuite, la perte de charge est revenue sensiblement au même niveau que lors des essais avant cette dixième hydratation [Figure 67a].

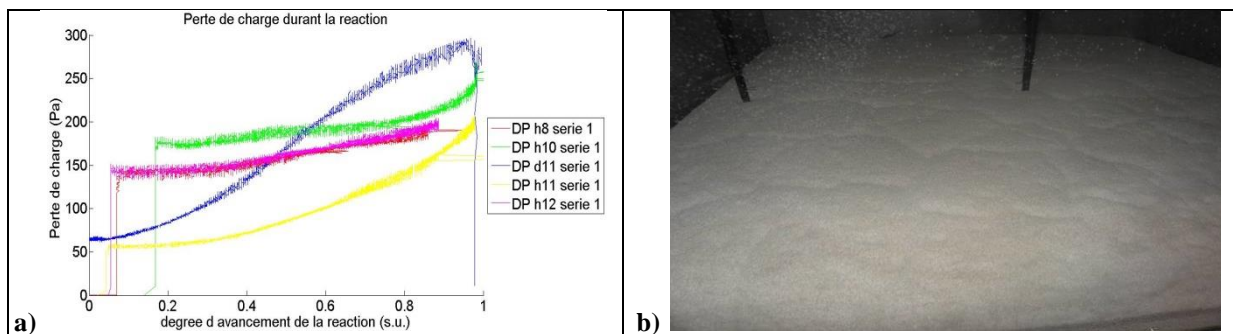


Figure 67 : Observation concernant le phénomène de mise en solution : a) évolution de la perte de charge pour certains cycles ; b) observation visuelle de la formation d'une couche superficielle plus imperméable.

Il semble donc que la dixième hydratation a provoqué la formation d'une couche imperméable en surface du lit. Cette hypothèse est confirmée par l'observation du lit en fin de réaction [Figure 67b]. Cette couche superficielle se serait cassée durant la déshydratation par l'effet thermique et par la variation de l'épaisseur du lit entre son état hydraté et son état déshydraté.

Face au passage en solution, la différence de comportement observée durant ce travail de thèse par rapport aux autres travaux [van Essen 2010], [Zondag 2010] s'explique soit par la différence de réactif soit par la différence géométrique entre les deux réacteurs étudiés. En effet, le ratio surface de réacteur sur épaisseur du lit de sel testé est très différent. Dans notre cas, la surface de réacteur est $0,64 \text{ m}^2$ et l'épaisseur du sel est de quelques centimètres. Dans les travaux d'ECN, la surface du réacteur est de quelques centimètres pour une épaisseur de lit de quelques centimètres.

Bien évidemment, la détermination avec certitude de la zone de mise en solution du solide et le déroulement d'autres essais avec des conditions opératoires dans cette

zone seraient nécessaires pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes en question. Néanmoins, les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de raison de craindre cette zone de fonctionnement.

4.3.3.8. *Hydratation spontanée*

Le phénomène d'hydratation spontanée a été également évalué. Il correspond à l'augmentation de la masse du réactif déshydraté en l'absence de débit d'air mais sans effort particulier sur l'étanchéité du réacteur.

L'évolution de la masse d'une quantité initiale de sel déshydraté placée dans le réacteur a été mesurée durant 2 semaines en l'absence de flux d'air. L'entrée et la sortie du réacteur n'ont pas été obturées par un dispositif spécial. L'hydratation spontanée observée durant cette période et exprimée en fonction de l'avancement de la réaction (X) a été de l'ordre de $X=3,5\%$. Ce résultat montre que l'hydratation spontanée de l'alun de potassium ne semble pas un problème pour des futures utilisations du stockage thermochimique, sans prendre de précaution particulière sur les dispositifs d'obturation du réacteur.

4.3.4. **Synthèse des résultats des essais sur l'alun de potassium**

Les essais effectués sur l'alun de potassium montrent que ce réactif présente une bonne cyclabilité. Une stœchiométrie différente de la stœchiométrie théorique a été observée. Cependant, en l'absence de mesure précise de cette stœchiométrie, le modèle numérique ne pourra pas être validé sur des essais sur l'alun de potassium.

Un front de réaction se déplaçant dans le même sens que le flux d'air a été observé. La validité de la droite de charge a été également démontrée et l'évolution de l'efficacité de réaction a été établie.

Du plus, il a été montré que le phénomène d'hydratation spontanée ne pose pas problème. De même, le cas d'une hydratation dont les conditions opératoires sont au-delà de la zone de mise en solution du sel ne provoque pas de phénomène bloquant irréversible.

Par ailleurs, nous avons pu établir que le fonctionnement avec un flux d'air ascendant dans le réacteur n'est pas recommandé pour éviter des phénomènes de fluidisation et/ou d'entraînement des particules solides.

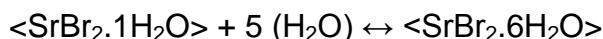
En raison de son niveau de température, l'alun de potassium n'est pas un matériau bien adapté pour une future application du stockage thermochimique.

Néanmoins, ces essais, effectués sur un sel bon marché et non toxique, ont permis de dégager des conclusions, et de mieux appréhender le fonctionnement des réacteurs thermochimiques.

4.4. Les essais sur le bromure de strontium

4.4.1. Rappels sur le matériau

Des essais avec le bromure de strontium ont été effectués. Plus précisément, la réaction entre la forme 1-hydraté et la forme 6-hydraté a été utilisée.



L'enthalpie de la réaction est de $67,4 \pm 4 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{O}}$ et l'entropie de la réaction est de $175 \text{ J/K} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$. L'incertitude de la valeur de l'entropie n'est pas connue. Ces valeurs ont été mesurées par PROMES [Lahmidi 2005], [Rambaud 2009]. L'équilibre de la réaction superposé sur le diagramme de Mollier est représenté sur la [Figure 68].

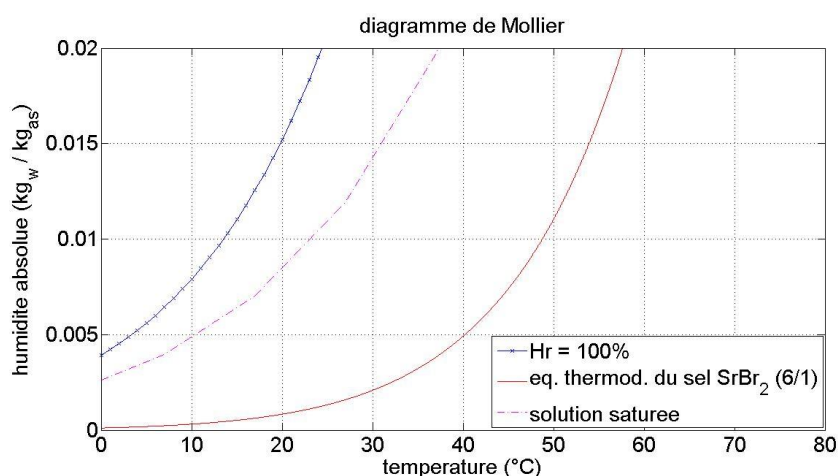


Figure 68 : Equilibre thermodynamique du bromure de strontium.

La limite de solution saturée est issue de [Rambaud 2009].

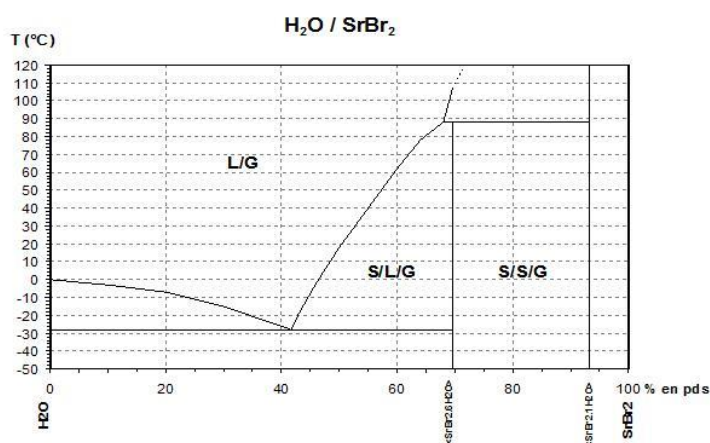


Figure 69 : Diagramme de phase $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Pascal 1958], [Lahmidi 2005].

Cette limite entre la solution saturée et le sel solide a été déterminée approximativement à partir de deux points caractéristiques : le point de fusion du mélange 6-hydraté, égale à $88,62 \text{ °C}$ et l'eutectique à -28 °C [Figure 69]. Une droite

Chapitre 4

passant par ces deux points est tracée dans le digramme de Clausius-Clapeyron et les points intermédiaires ont pu être ainsi identifiés.

La pureté du sel utilisé est donnée en [Annexe 7.7]. Quatre différents échantillons de sel, acheté auprès du même fournisseur, ont été utilisés pour cinq séries d'essais.

4.4.2. Conditions opératoires

Ces cinq séries d'essais ont été réalisées avec quatre quantités différentes de sel réactif. Les quatre premières séries ont eu lieu avec des conditions de température, d'humidité absolue et de débit stationnaires. Dans ce cas, le but était d'étudier l'influence de certains paramètres sur le déroulement de la réaction. La cinquième série a été réalisée avec le même sel que lors de la quatrième série mais avec des conditions opératoires dynamiques.

A noter aussi que, le sens de circulation du flux d'air dans le réacteur était descendant pour tous les essais effectués avec le bromure de strontium. De plus, tous les essais ont eu lieu sur le banc aéraulique MATHER.

Les tableaux [Tableau 29] à [Tableau 32] présentent les conditions opératoires des quatre séries d'essais en régime stationnaire.

La première série, sur 25,095 kg de SrBr_2 hydraté, avait comme objectif d'étudier l'influence du débit sur les performances du réacteur et aussi le comportement du matériau après plusieurs cycles. Tous les essais étaient prévus avec les mêmes conditions opératoires. Néanmoins, à cause de problèmes techniques avec la chaudière à vapeur durant la déshydratation deux des sept déshydratations ont eu lieu avec une humidité absolue quasi nulle.

Numéro de l'essai	Numéro de réaction	Réaction	T_e (°C)	w_e (g H_2O /kg $_{\text{as}}$)	\dot{V}_{as} (m 3 /h)	\dot{m}_{as} (kg/h)	Affinité (J/mol)
1	1	Déshydratation	60,5	7,6	164	171	-3241
2	1	Hydratation	19	5,4	144	167	4724
3	2	Déshydratation	60,5	7,5	164	169	-3277
4	2	Hydratation	19	5,4	144	167	4724
5	3	Déshydratation *	60,5	0,4*	162	175	-11377
6	3	Hydratation	19	5,4	144	167	4724
7	4	Déshydratation *	60,5	0,4*	161	172	-11377
8	4	Hydratation	19	5,4	144	167	4724
9	5	Déshydratation	60,5	7,5	163	170	-3277
10	5	Hydratation	19	5,4	144	164	4724
11	6	Déshydratation	61,8	7,5	229	242	-3553
12	6	Hydratation	19	5,5	235	276	4768
13	7	Déshydratation**	61	7,5	182	191**	-3383
14	7	Hydratation	19	5,5	188	217	4768

* Problème avec la chaudière à vapeur, par conséquent la réaction a commencé lors de la montée en température à $T=52^\circ\text{C}$ et elle a ensuite continué à la température de consigne.

** Problème de régulation du débit à partir de $X=0,4$.

Chapitre 4

Tableau 29 : Conditions opératoires de la première série d'essais.

Le but majeur de la deuxième série d'essais, effectuée sur 99,920 kg de SrBr_2 hydraté, était d'observer l'influence de la quantité de sel sur les performances obtenues.

Numéro de l'essai	Numéro de réaction	Réaction	T_e (°C)	w_e (g H_2O /kg as)	\dot{V}_{as}^* (m 3 /h)	\dot{m}_{as}^* (kg/h)	Affinité (J/mol)
1	1	Déshydratation	59,6	7,5	150*	160*	-3087
2	1	Hydratation	19	5,6	140*	160*	4811
3	2	Déshydratation	59,6	7,5	150	160*	-3087
4	2	Hydratation	19	5,6	140*	160*	4811
5	3	Déshydratation	59,7	7,5	150*	160*	-3108
6	3	Hydratation	19	5,6	140*	160*	4811
7	4	Déshydratation	68,2	7,5	150	160*	-4908
8	4	Hydratation	19	5,5	140*	160*	4768

* En réalité le débit n'était pas stable durant la réaction [Figure 70]

Tableau 30 : Conditions opératoires de la deuxième série d'essais.

L'augmentation de perte de charge sur les essais avec 100 kg [Figure 97b], [Figure 98b] a amené le ventilateur du banc MATHER à ses limites. La [Figure 70] montre que le débit d'air s'est trouvé réduit lorsque le sel était hydraté.

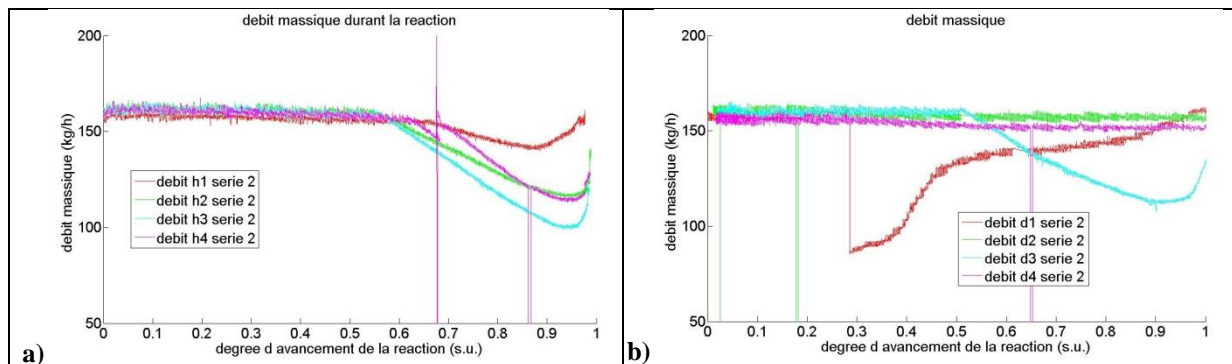


Figure 70 : Evolution du débit massique pour la deuxième série d'essais: a) en hydratation ; b) en déshydratation.

Les performances du réacteur sous différentes conditions opératoires sont étudiées avec la troisième série d'essais, sur 25,200 kg de SrBr_2 hydraté.

Numéro de l'essai	Numéro de réaction	Réaction	T_e (°C)	w_e (g H_2O /kg as)	\dot{V}_{as} (m 3 /h)	\dot{m}_{as} (kg/h)	Affinité (J/mol)
1	1	Déshydratation	67	18	279	279	-2225
2	1	Hydratation	24,5	5,5	244	275	3589
3	2	Déshydratation	75,3	7,5	269	270	-6412
4	2	Hydratation	19	2	238	273	2325
5	3	Déshydratation	53,8	7,5	259	269	-1858
6	3	Hydratation	30,1	5,5	246	272	2388
7	4	Déshydratation	64,3	7,5	263	272	-4082

Chapitre 4

Numéro de l'essai	Numéro de réaction	Réaction	T _e (°C)	w _e (g _{H2O} /kg _{as})	\dot{V}_{as} (m ³ /h)	\dot{m}_{as} (kg/h)	Affinité (J/mol)
8	4	Hydratation	19	5,5	240	275	4768
9	5	Déshydratation *	30,3	0,6*	251	258	-3224
10	5	Hydratation (mise en solution)	19	7,8	244	271	5608

* Problème de régulation de la chaudière à vapeur. Par conséquent l'humidité en entrée du réacteur était peu stable.

Tableau 31: Conditions opératoires de la troisième série d'essais.

La quatrième série, sur 25,100 kg de SrBr₂ hydraté, répète un certain nombre de points expérimentaux pour avoir une confirmation des performances.

Numéro de l'essai	Numéro de réaction	Réaction	T _e (°C)	w _e (g _{H2O} /kg _{as})	\dot{V}_{as} (m ³ /h)	\dot{m}_{as} (kg/h)	Affinité (J/mol)
1	1	Déshydratation	65	7,5	261	270	-4230
2	1	Hydratation	19	5,4	238	275	4724
3	2	Déshydratation	64,5	2,1	261	273	-7674
4	2	Hydratation *	5	1*	195	238	3844*
5	3	Déshydratation	75,5	18	272	268	-3965
6	3	Hydratation (mise en solution)	19	9,1	243	270	5977
7	4	Déshydratation	64,5	7,3	261	269	-4200
8	4	Hydratation	19	5,5	227	259	4768
9	5	Déshydratation **	64,5	7,5 puis 1,7**	261	273	-8265**
10	5	Hydratation ***	19	5,4	239	273	4724

* Problème de régulation de la chaudière à vapeur. Par conséquent l'humidité en entrée du réacteur était peu stable. Le calcul de l'affinité a été effectué avec w_e=1 g_{H2O}/kg_{as}.

** Problème avec la chaudière à vapeur. La réaction a commencé avec une humidité absolue et durant la réaction le problème a provoqué une diminution d'humidité absolue. Le calcul de l'affinité a été effectué avec w_e=1,7 g_{H2O}/kg_{as}.

*** Problème d'enregistrement à partir de X=83 %.

Tableau 32: Conditions opératoires de la quatrième série d'essais.

Les conditions opératoires en entrée du réacteur pour la cinquième série d'essais sont présentées au chapitre 5 (paragraphe 5.4.3). Ces séquences dynamiques proposent des conditions opératoires représentatives de celles d'une future utilisation d'un stockage thermochimique et présentent un intérêt particulier pour la validation du modèle numérique.

La valeur initiale de l'affinité est également donnée dans les tableaux ci-dessus qui présentent les conditions opératoires des essais. La notion d'affinité est utilisée pour expliquer un certain nombre d'observations expérimentales effectuées sur les résultats du bromure de strontium. Cette expression de l'affinité a été démontrée par Neveu [Neveu 2012]. Elle est définie par :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_v}{P_{eq}} ; [\text{J/mol}]$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température du système considéré, P_v la pression partielle du gaz réactif et P_{eq} la pression d'équilibre à la température T .

D'un point de vue pratique, l'affinité traduit l'écart entre les conditions opératoires de la réaction et l'équilibre thermodynamique du sel réactif. A noter que l'affinité est positive lors d'une réaction d'hydratation, négative lors d'une déshydratation et nulle lorsque les conditions opératoires sont sur l'équilibre et aucune réaction ne peut avoir lieu.

4.4.3. Résultats des essais sur le bromure de strontium

4.4.3.1. Avancement de la réaction, stœchiométrie et cyclage-stabilité du matériau

La [Figure 71] montre l'avancement de la réaction durant la réaction d'hydratation pour toutes les séries d'essais. L'incertitude de la valeur de l'avancement de la réaction pour le bromure de strontium est de $\pm 1,58\%$ en hydratation et en déshydratation.

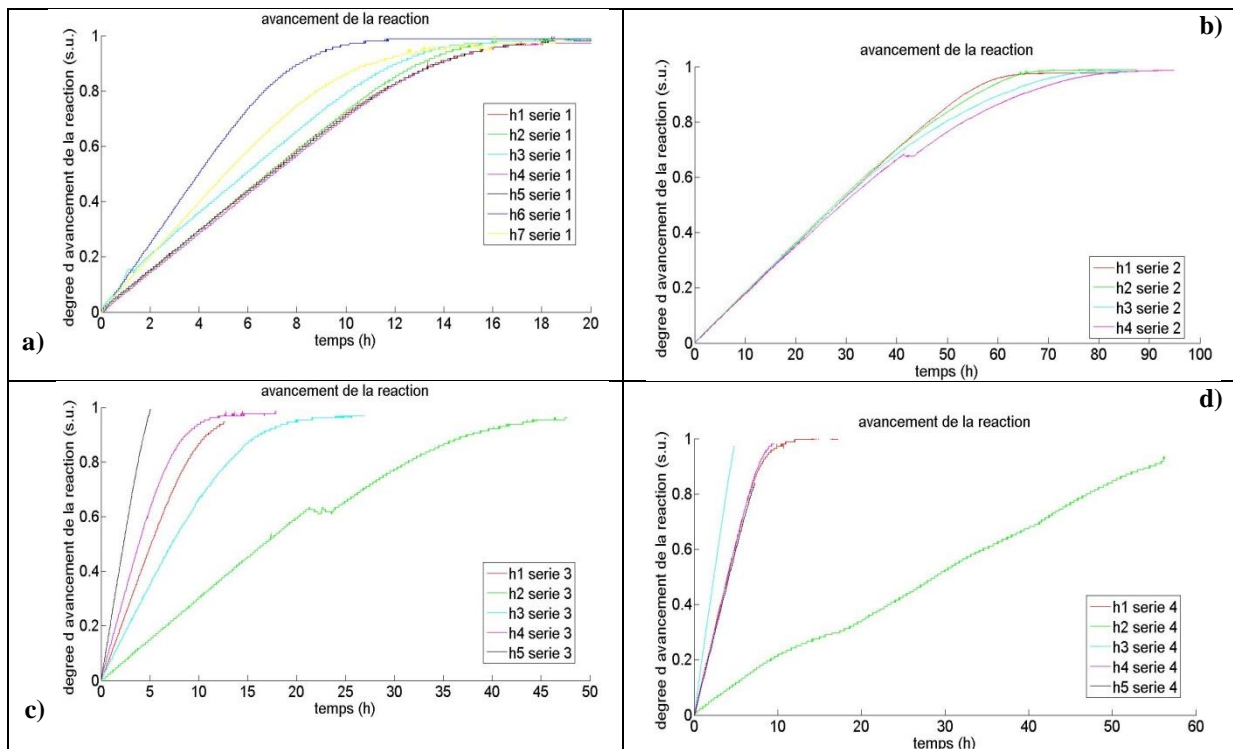


Figure 71 : Avancement de la réaction en hydratation : a) pour la première série d'essais ; b) pour la deuxième série d'essais ; c) pour la troisième série d'essais ; d) pour la quatrième série d'essais.

La [Figure 72] montre l'avancement de la réaction durant la réaction de déshydratation pour toutes les séries d'essais.

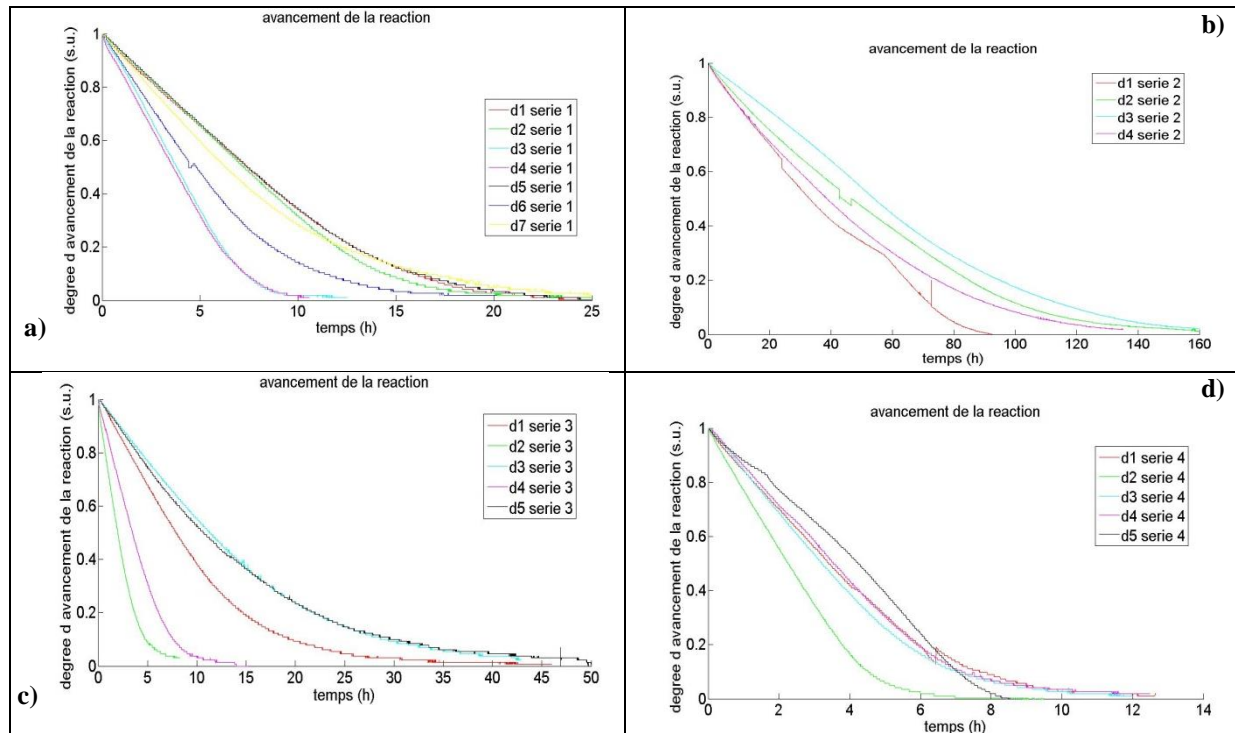


Figure 72 : Avancement de la réaction en déshydratation: a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

L'allure des avancements de réaction des essais à 100 kg [Figure 71b] et [Figure 72b] est influencée par l'instabilité du débit [Figure 70].

La stœchiométrie

La stœchiométrie de la réaction est confirmée pour tous les essais effectués. En effet, l'avancement de la réaction est calculé à partir de la mesure de masse et de la stœchiométrie théorique. Or, tous les avancements de réaction présentés ci-dessus sont limités à des valeurs comprises entre 0 et 1.

Cyclage-stabilité du matériau

De plus, toutes les réactions étaient quasi-complètes. On peut observer sur les [Figure 71] et [Figure 72] que la réaction suivante commence systématiquement à 0 pour une hydratation et à 1 pour une déshydratation. Ceci se produit car, lors de la phase de transition et de mise en conditions décrite au paragraphe (4.2.3.2), les conditions opératoires de la phase de transition continuent à provoquer la réaction, permettant à celle-ci de s'achever complètement avant le passage à la réaction inverse. Cette précision est d'ordre général et concerne tous les résultats présentés au cours de ce paragraphe.

L'ensemble des graphes des [Figure 71] et [Figure 72] montrent une très bonne cyclabilité du matériau et répétabilité des phénomènes puisqu'au total 7 cycles ont été effectués sur un même échantillon.

Plusieurs essais présentés aux [Figure 71] et [Figure 72] ont été effectués avec des conditions opératoires identiques. Ces résultats mettent en évidence que les avancements de réactions à conditions opératoires égales sont identiques.

Influence de l'échantillon de test

La [Figure 73] présente une comparaison croisée de l'avancement des réactions effectuées pour des conditions opératoires identiques mais avec des échantillons de bromure de strontium différents. Cette comparaison est pertinente puisque à 200 g prêt les séries de test 1, 3 et 4 ont eu lieu avec les mêmes quantités de sel.

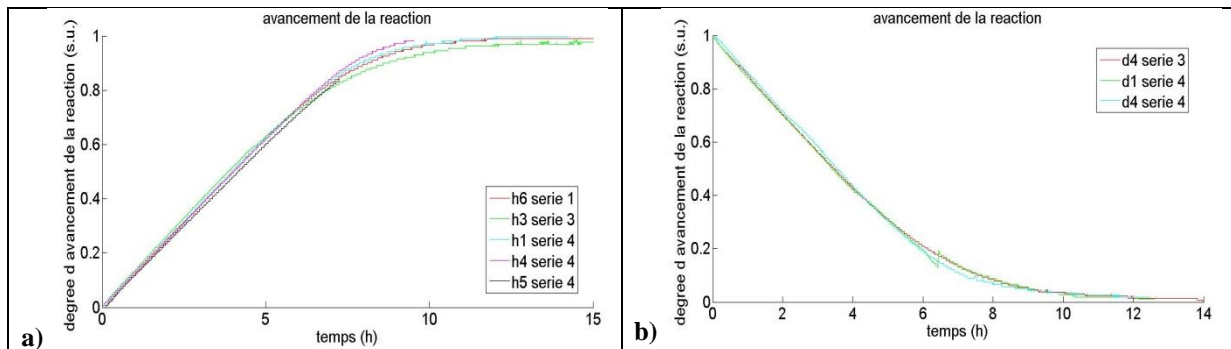


Figure 73 : Comparaison croisée de l'avancement des réactions pour différents séries d'essais : a) pour des hydratations ; b) pour des déshydratations.

L'avancement des réactions est identique. Cela implique que les résultats dégagés sur une série d'essai sont les mêmes pour les autres échantillons de la même pureté du même sel fournis par le même fournisseur. Ce résultat montre la répétabilité des phénomènes.

Influence du débit d'air

En hydratation et en déshydratation, pour des conditions opératoires à température et humidité absolue identiques, plus le débit est important plus la réaction se déroule rapidement. En hydratation, plus le débit est important, plus la quantité de vapeur d'eau en contact avec le sel est importante et par conséquent la réaction se déroule vite. En déshydratation, plus le débit est important, plus la quantité d'énergie provoquant la réaction endothermique est importante. Ceci est confirmé par la comparaison des essais 1 et 6 de la première série [Figure 74].

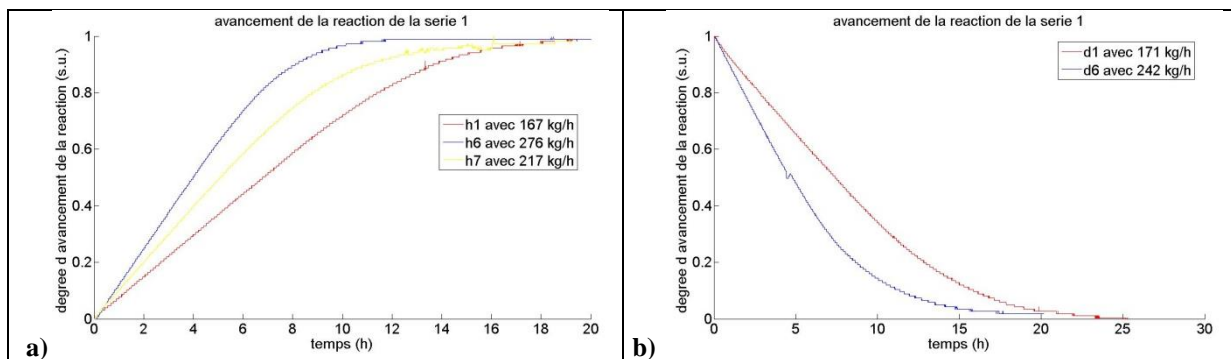


Figure 74 : Influence du débit sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

Influence des conditions opératoires de température et d'humidité

Les résultats expérimentaux montrent une corrélation entre la vitesse de réaction et les conditions opératoires en entrée du réacteur pour des réactions à débits identiques.

Influence de la température

Pour des essais effectués à différentes températures et à humidité absolue identique en entrée du réacteur on observe que plus l'affinité est importante plus la réaction est rapide. Cette remarque se vérifie en hydratation et en déshydratation. La comparaison des essais 1, 3 et 4 de la troisième série en hydratation [Figure 75a] et la comparaison des essais 2, 3 et 4 de la troisième série en déshydratation [Figure 75b] confirment cela.

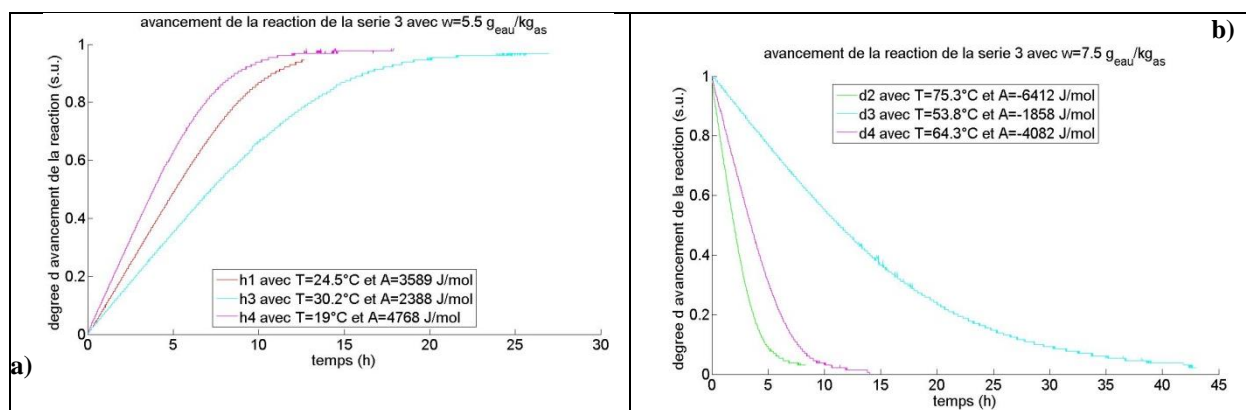


Figure 75 : Influence de l'humidité absolue sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

Influence de l'humidité absolue

Pour des essais effectués à différentes humidités absolues et à température identique en entrée du réacteur, on observe que plus l'affinité est importante plus la réaction est rapide. Cette remarque se vérifie en hydratation et en déshydratation. La comparaison des essais 2 et 4 de la troisième série illustre cette affirmation [Figure 76a] en hydratation et en déshydratation [Figure 76b].

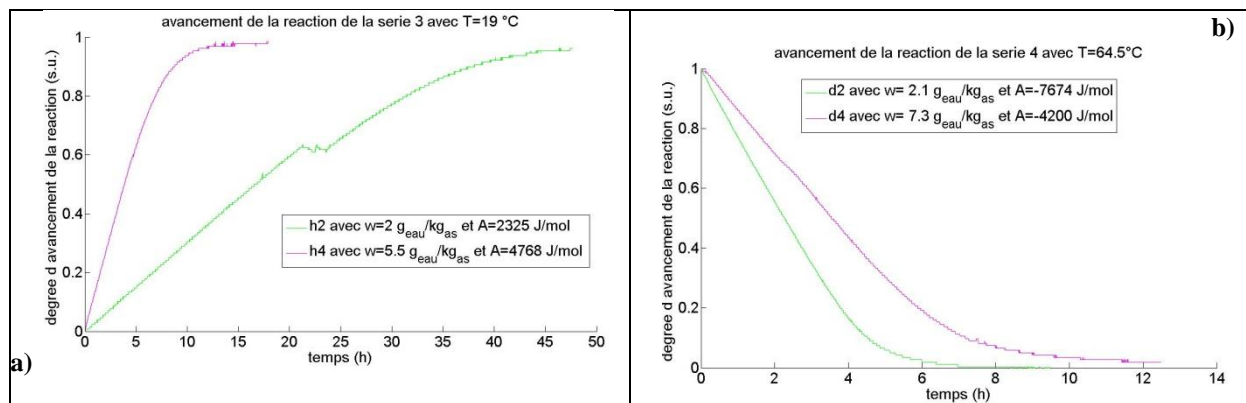


Figure 76 : Influence de la température sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

Chapitre 4

Cette remarque est également confirmée lors de la comparaison entre un essai effectué avec des conditions opératoires dans la zone de mise en solution du sel et un essai hors de cette zone [Figure 77] à température identique. Cependant elle n'est pas confirmée lors de la comparaison entre deux essais effectués dans la zone de mise en solution, à température identique, mais avec des humidités différentes. Une explication de ce phénomène est discutée au paragraphe (4.4.3.8).

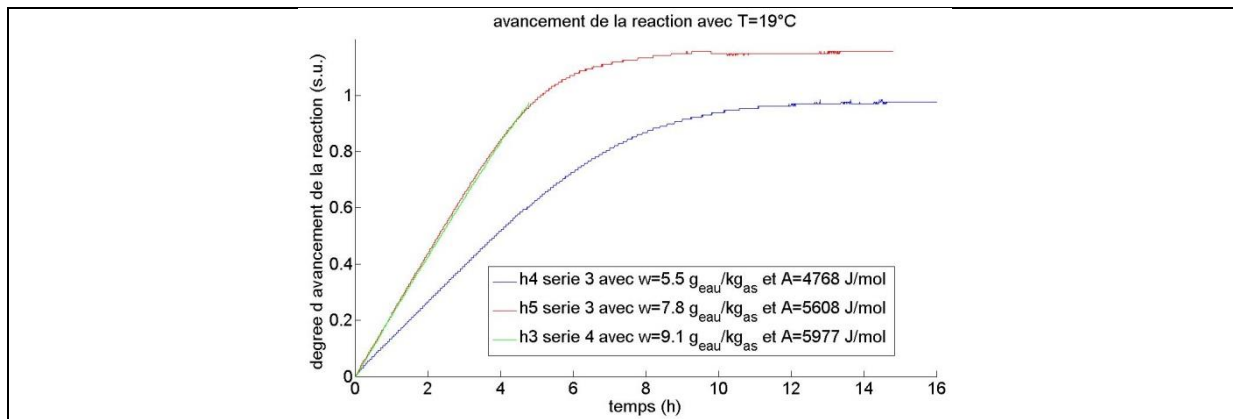
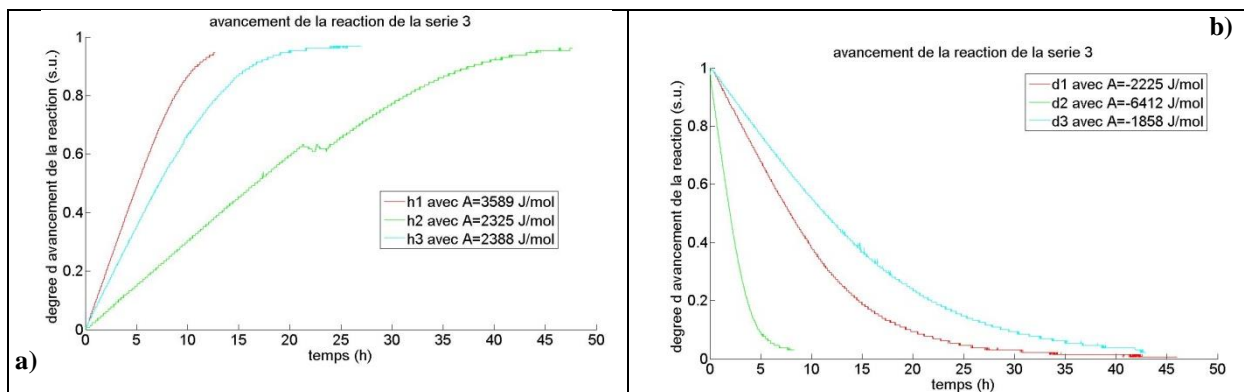


Figure 77 : Comparaison de l'avancement de la réaction pour des essais avec des conditions opératoires dans la zone de mise en solution avec des essais en dehors de cette zone.

Influence combinée de la température et de l'humidité

L'affinité est également le critère pour quantifier l'influence combinée de la température et de l'humidité absolue sur l'avancement de la réaction. Plus l'affinité est importante plus la réaction est rapide. Cette remarque se confirme aussi bien en hydratation qu'en déshydratation. La [Figure 78] présente des exemples caractéristiques.



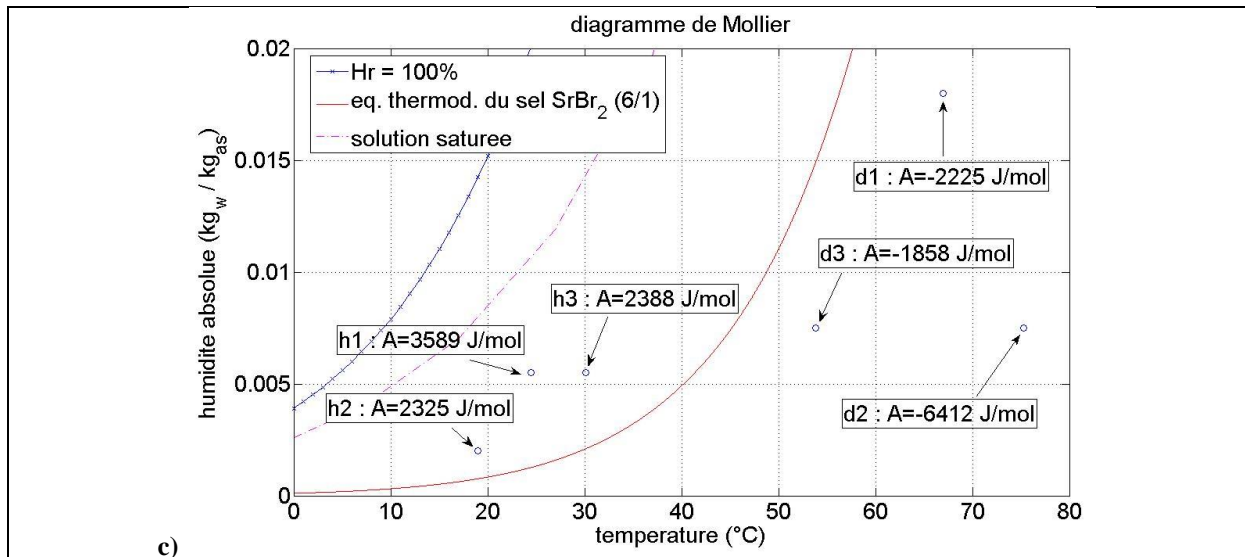


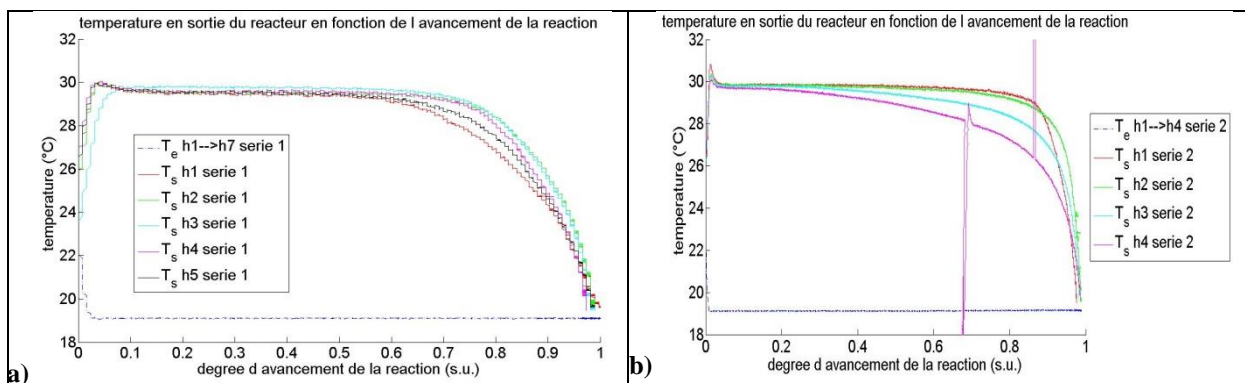
Figure 78 : Influence combinée de la température et de l'humidité absolue sur l'avancement de la réaction : a) en hydratation ; b) en déshydratation ; c) présentation comparée des essais sur un diagramme de Mollier.

Essais en régime dynamique (série d'essais numéro 5)

Les résultats concernant l'avancement de la réaction pour la cinquième série d'essais sont présentés au chapitre 5 (paragraphe 5.4.3).

4.4.3.2. Evolutions des températures durant les réactions et front de réaction

La [Figure 79] présente la température de l'air mesurée à la sortie du réacteur pour les réactions d'hydratation. Les graphes regroupent des essais effectués avec les mêmes conditions opératoires en entrée du réacteur. Ces résultats sont tracés en fonction de l'avancement de la réaction afin de comparer plus facilement les différents essais entre eux. Comme il s'agit des hydratations, le temps se déroule de $X=0$ vers $X=1$.



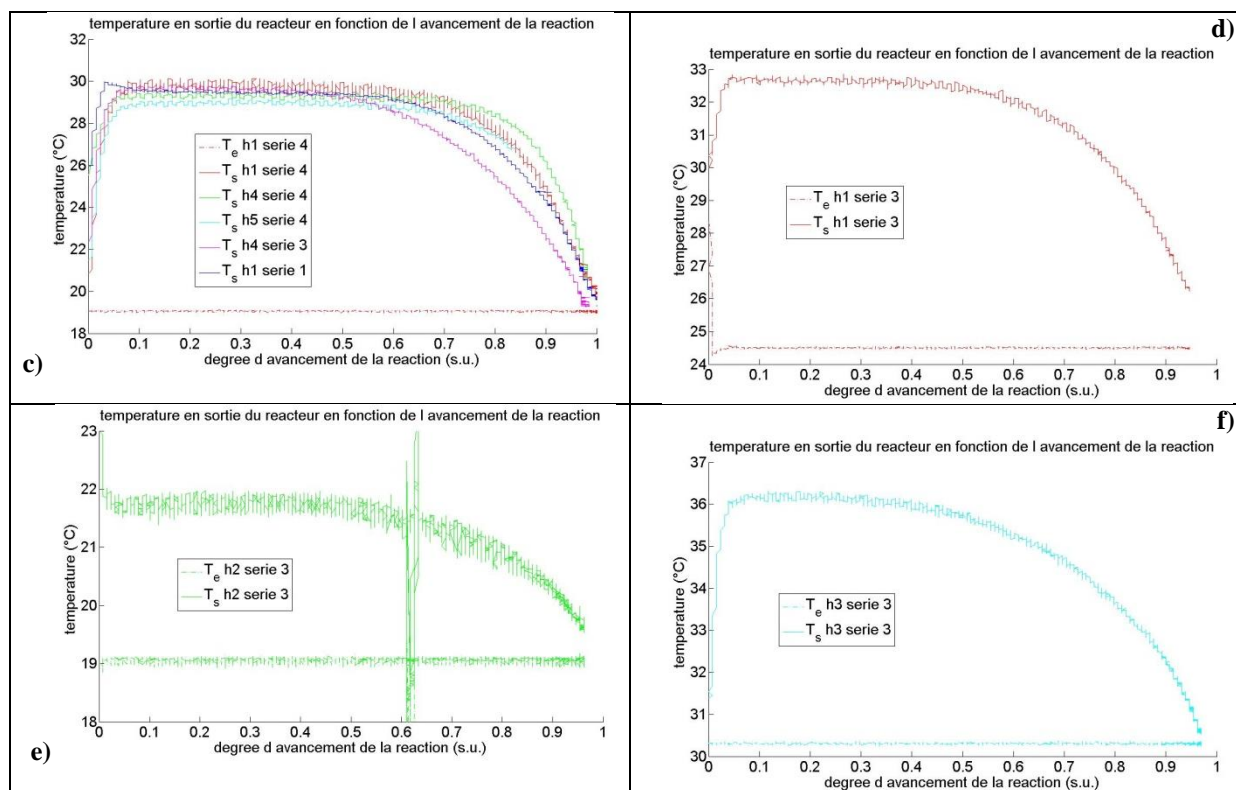


Figure 79 : Température en entrée et en sortie de réaction en hydratation pour les séries des tests : a) pour la première série avec un débit de 167 kg/h ; b) pour la deuxième série avec 100 kg de réactif ; c) pour la troisième et la quatrième série d'essai avec $T=19^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; d) pour la première hydratation de la troisième série avec $T=24,5^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; e) pour la deuxième hydratation de la troisième série avec $T=19^{\circ}\text{C}$ et $w=2 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; f) pour la troisième hydratation de la troisième série avec $T=30,1^{\circ}\text{C}$ et $w=5,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$.

Les élévations de température enregistrées et présentées à la [Figure 79] montrent que le bromure de strontium fournit un niveau de température compatible avec les applications visées. La [Figure 79a] montre que le résultat est répétitif cycle après cycle. Sur la [Figure 79b], il semble que le palier soit de plus en plus court. Cependant, l'instabilité du débit [Figure 70a] incite à modérer cette conclusion. La [Figure 79c] met en évidence que le résultat ne dépend pas de l'échantillon de l'essai et confirme la répétabilité du résultat.

La [Figure 80] présente la température de l'air mesuré à la sortie du réacteur pour les réactions de déshydratation. Les graphes regroupent des essais effectués avec les mêmes conditions opératoires en entrée du réacteur. Comme il s'agit de déshydratations, la réaction se déroule depuis $X=1$ vers $X=0$, c'est-à-dire de la droite vers la gauche du graphique.

Chapitre 4

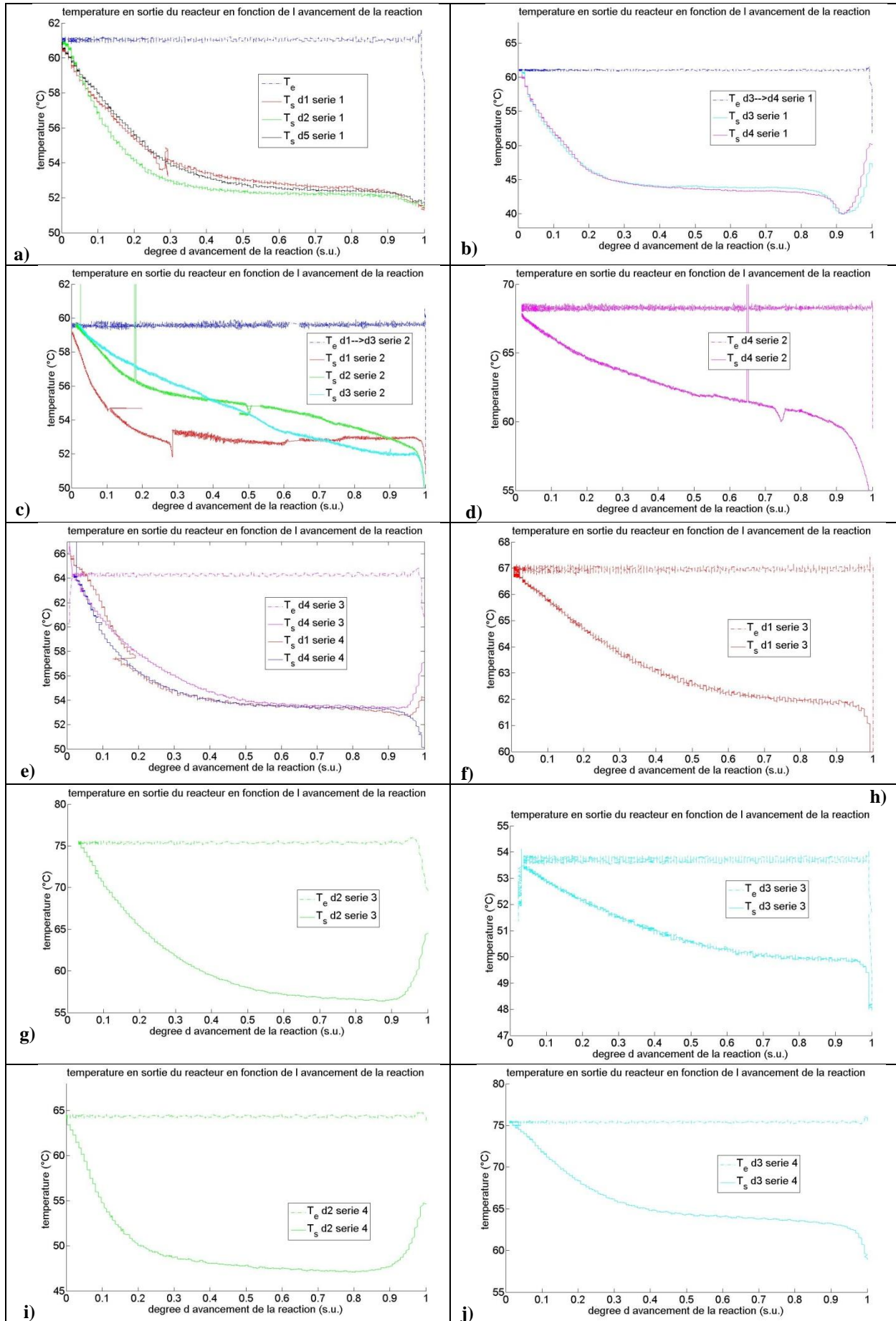


Figure 80 : Température en entrée et en sortie de réaction en déshydratation pour les séries des tests : a) pour la première série avec $T=60,5^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; b) pour la première série avec $T=60,5^{\circ}\text{C}$ et $w=0,4 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; c) pour la deuxième série pour la première série avec $T=59,6^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; d) pour la deuxième série pour la première série avec $T=68,2^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; e) pour la troisième série et la quatrième série d'essais avec $T=65^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; f) pour la troisième série d'essais avec $T=67^{\circ}\text{C}$ et $w=18 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; g) pour la troisième série d'essais avec $T=75,3^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; h) pour la troisième série d'essais avec $T=53,8^{\circ}\text{C}$ et $w=7,5 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; i) pour la quatrième série d'essais avec $T=64,5^{\circ}\text{C}$ et $w=2,1 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$; j) pour la troisième série d'essais avec $T=75,5^{\circ}\text{C}$ et $w=18 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$.

Il est important de souligner que le résultat de la [Figure 80a] montre que les résultats sont répétitifs cycle après cycle avec 25kg. De plus, la [Figure 80e] montre que le résultat est indépendant de l'échantillon testé et cela démontre la répétabilité du résultat. Cependant, les essais avec 100 kg [Figure 80c] montrent que le palier est de plus en plus réduit. La variation des débits [Figure 70b] ne peut être la cause de ce phénomène. La présence de passages préférentiels serait une explication.

Influence du débit

Théoriquement, l'augmentation du débit d'air améliore le coefficient de transfert thermique entre le solide et le gaz. Les résultats de nos essais [Figure 81] ne permettent pas de tirer une conclusion quant à l'influence du débit d'air sur le transfert thermique.

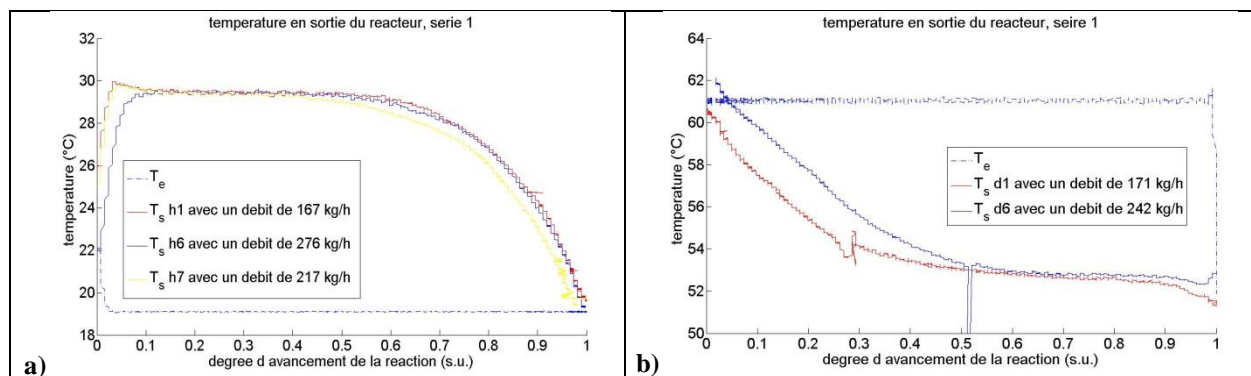


Figure 81 : Influence du débit d'air sur la température : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.

Température au sein du sel et front de réaction

Des thermocouples ont également été placés au sein du réacteur. La position des thermocouples a été mentionnée au paragraphe (4.2.1), et est rappelée sur la [Figure 82 e].

La [Figure 82] présente les valeurs de température enregistrées par ces sondes placés au centre du réacteur durant le déroulement de la réaction d'hydratation et de déshydratation. Les résultats présentés ci-dessous sont représentatifs de tous les essais effectués.

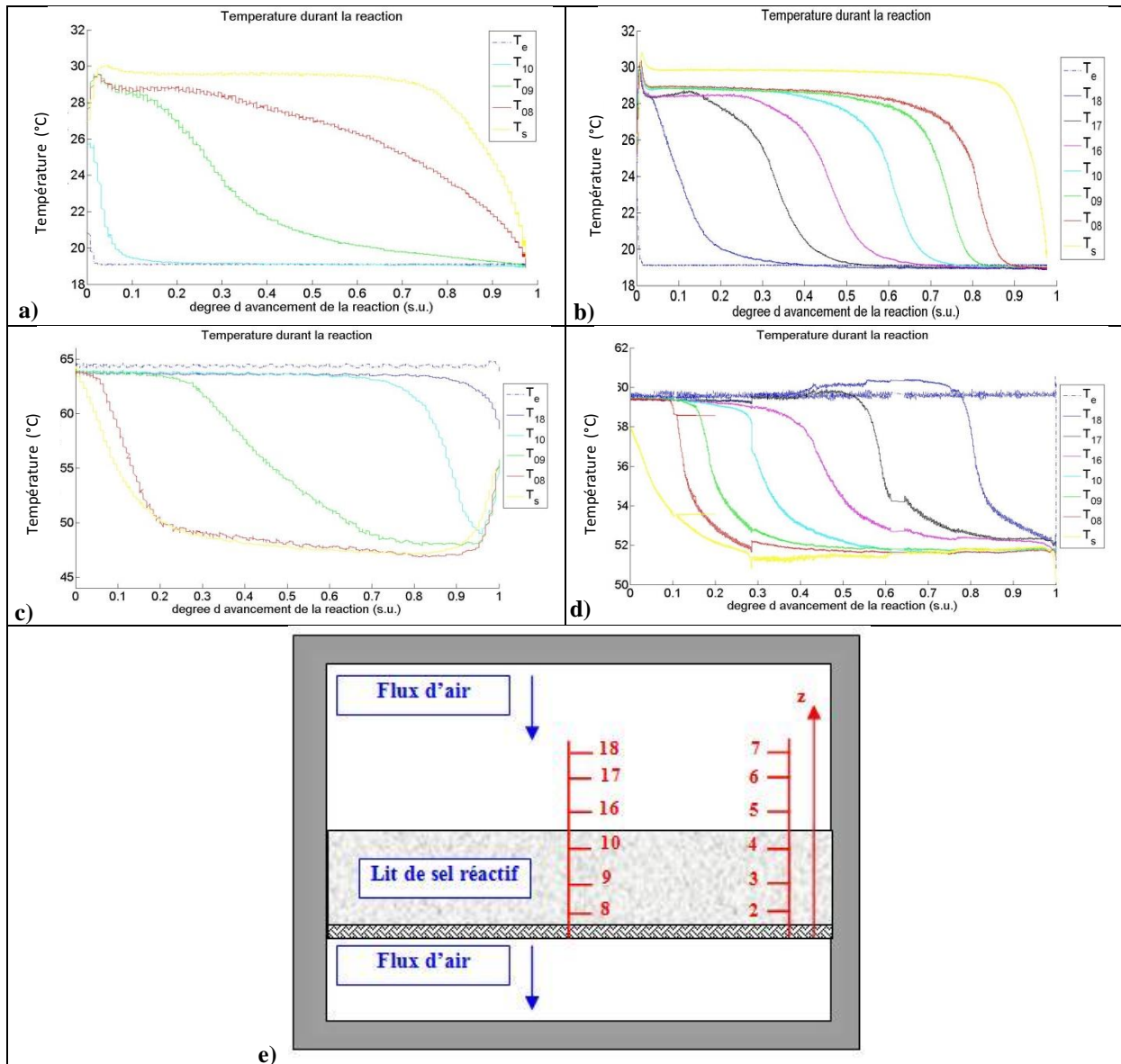


Figure 82 : Front de réaction pour : a) un essai d'hydratation effectué avec 25 kg de bromure de strontium (il s'agit de la quatrième hydratation de la première série de test) ; b) un test d'hydratation effectué avec 100 kg de bromure de strontium (il s'agit de la première hydratation de la deuxième série de test) ; c) un test de déshydratation effectué avec 25 kg de bromure de strontium (il s'agit de la deuxième déshydratation de la quatrième série de test) ; d) un test de déshydratation effectué avec 100 kg de bromure de strontium (il s'agit de la première déshydratation de la deuxième série de test) ; e) rappel de l'emplacement des thermocouples au sein du sel réactif.

Les [Figure 82a], [Figure 82b], [Figure 82c] et [Figure 82d] mettent en évidence la présence d'un front de réaction qui se déplace de haut en bas, c'est-à-dire dans le sens de déplacement du flux d'air. Le front de réaction se manifeste par le fait que tous les thermocouples se maintiennent sur un palier proche de la température de sortie avant de rejoindre successivement la température d'entrée. Cette diminution commence par le premier thermocouple placé dans le sens de l'écoulement d'air et ainsi de suite jusqu'au dernier.

Le front de réaction est moins visible pour les essais réalisés avec 25 kg de sel réactif par rapport aux essais réalisés avec 100 kg. Ceci est dû au fait qu'il y a plus de thermocouples « immergés » avec 100 kg de sel.

Aussi bien en hydratation qu'en déshydratation, la température enregistrée en sortie du réacteur est toujours différente de la température du palier enregistrée par les thermocouples placés au sein du réacteur. Cette différence varie de 0,6 °C à 1,1 °C, et peut être expliquée par le calcul des pertes thermiques et par les différentes incertitudes de mesure.

Les sondes de température placées sur le bord du réacteur donnent le même résultat que celles placées au centre. L'absence d'un gradient de température entre le centre et le bord du réacteur suggère que les pertes thermiques soient négligeables.

Influence de la quantité de sel-de l'épaisseur du lit

La [Figure 83] montre que l'évolution de la température est différente en fonction de la quantité de sel testée, c'est-à-dire de l'épaisseur de sel. Le front de réaction se tient en réalité sur une certaine épaisseur. Cette épaisseur est relativement faible sur les essais avec 100 kg alors qu'elle est plus importante sur des essais avec 25 kg. Cela explique le comportement observé à la [Figure 83].

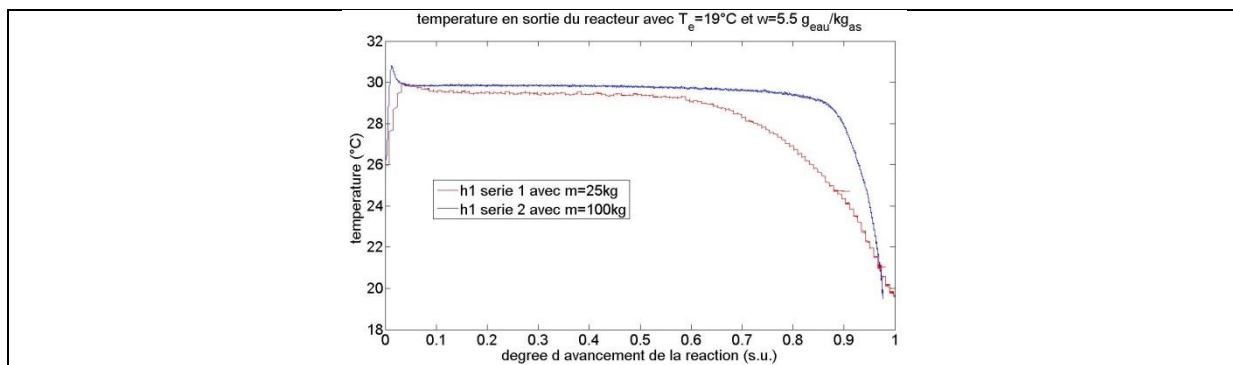


Figure 83 : Influence de l'épaisseur du lit réactif sur l'évolution de la température.

Influence des conditions opératoires de température et d'humidité sur la différence de température après la réaction

L'influence des conditions opératoires en entrée du réacteur sur l'élévation de la température du flux d'air après la réaction d'hydratation ou sur la diminution de la température du flux d'air après la réaction de déshydratation est discutée ici.

Les figures ci-dessous montrent des essais effectués à la même humidité absolue [Figure 84], des essais réalisés à la même température [Figure 85] ainsi que des essais où les deux grandeurs varient [Figure 86]. Il apparaît que plus l'affinité est importante plus la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur est grande. Ce résultat se confirme en hydratation et en déshydratation.

Chapitre 4

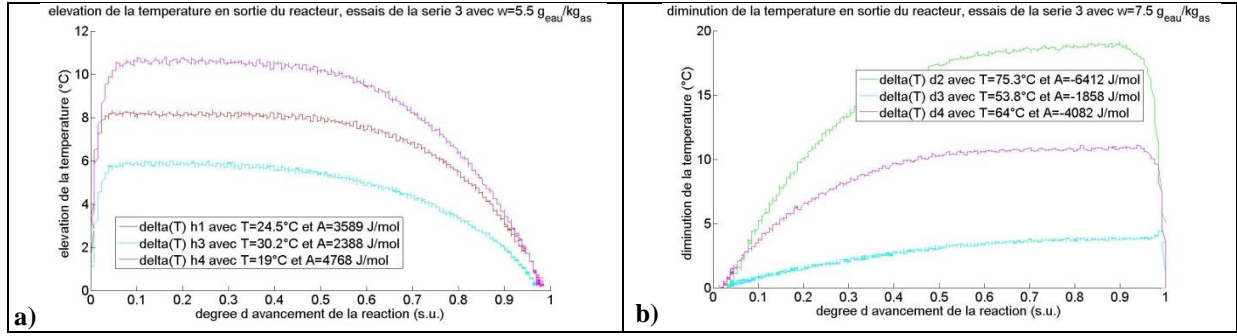


Figure 84 : Influence de la température en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.

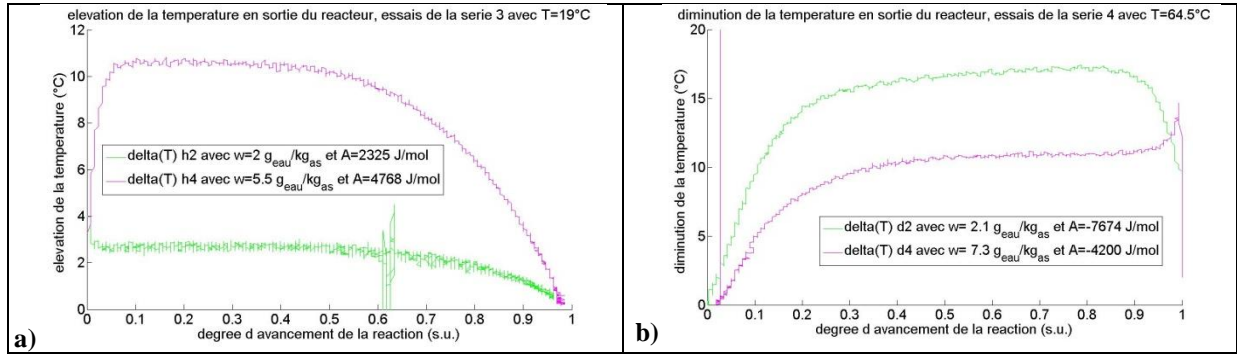


Figure 85 : Influence de l'humidité absolue en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.

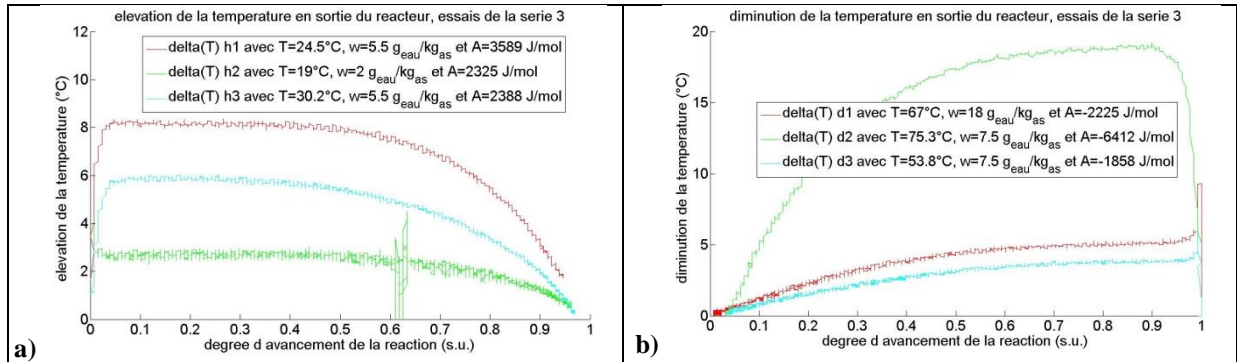


Figure 86 : Influence combinée de l'humidité absolue et de la température en entrée du réacteur sur : a) l'élévation de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation ; b) la diminution de la température enregistrée en sortie de réacteur en hydratation en déshydratation.

4.4.3.3. Efficacité de la réaction (μ_r)

La notion d'efficacité de réaction, notée μ_r , a été explicitée au paragraphe (4.3.3.3) et elle est définie par :

$$\mu_r(T) = \text{abs} \left(\frac{T_o - T_i}{T_i - T_{eq}} \right)$$

$$\mu_r(w) = \text{abs} \left(\frac{w_o - w_i}{w_i - w_{eq}} \right)$$

$$\mu_r(h) = \text{abs} \left(\frac{h_i - h_o}{h_i - h_{eq}} \right)$$

Comparaison de deux méthodes de calcul de l'efficacité de réaction et incertitudes de mesures

L'efficacité de la réaction calculée sur la température et sur l'humidité absolue doit donner le même résultat. Ceci est le cas en tenant compte des incertitudes des mesures sur la température et l'humidité. Le calcul de l'incertitude sur μ_r est présenté en [Annexe 7.5].

La [Figure 87] présente un exemple représentatif pour illustrer les constatations précédentes. Le calcul a été effectué pour tous les essais mais pour éviter d'alourdir le manuscrit tous les calculs ne sont pas présentés.

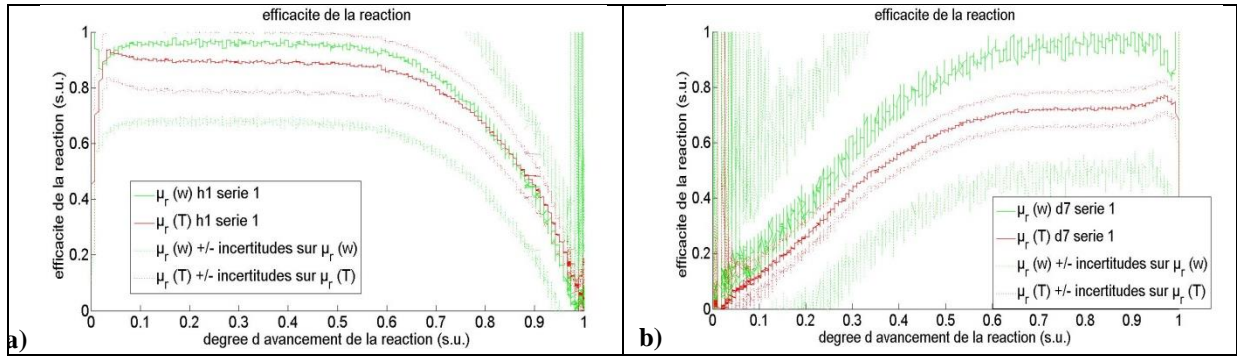
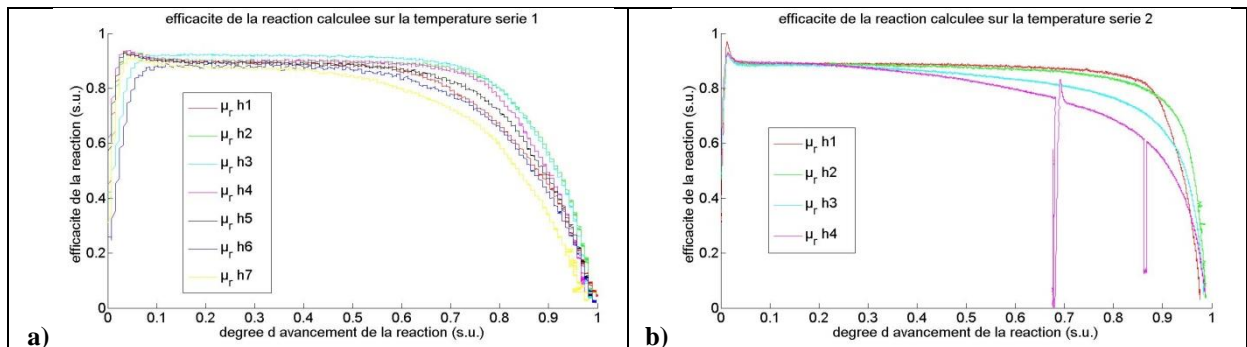


Figure 87 : Comparaison de l'efficacité de la réaction calculée avec la température et avec l'humidité absolue en tenant compte des incertitudes respectives : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.

Présentation de l'efficacité de réaction pour les différents essais

La [Figure 88] présente l'efficacité de la réaction en hydratation calculée sur la température pour les quatre séries d'essais. L'efficacité calculée sur l'humidité absolue est présentée en [Annexe 7.8]. L'efficacité de la réaction calculée sur la température est uniquement présentée pour deux raisons :

- l'efficacité calculée sur l'humidité absolue présente du bruit à cause des fluctuations du signal de l'humidité absolue en entrée du réacteur
- l'incertitude de μ_r calculée sur la température est plus petite que celle calculée sur l'humidité absolue (comme illustré précédemment avec l'alun de potassium au paragraphe (4.3.3.3).



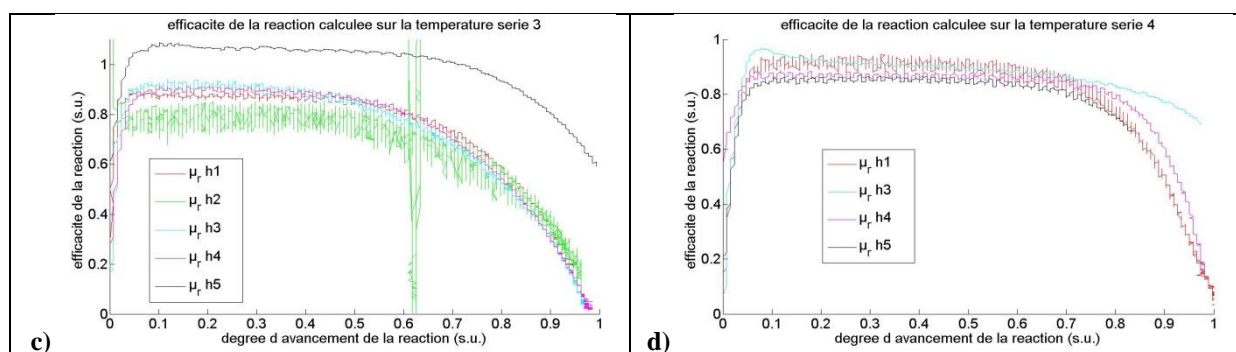


Figure 88 : Efficacité de la réaction en hydratation calculée sur la température pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

Aucune corrélation évidente ne peut être observée avec certitude entre l'amplitude de l'efficacité de réaction et les conditions opératoires en entrée du réacteur.

La [Figure 89] présente l'efficacité de la réaction en déshydratation calculée sur la température pour les quatre séries d'essais.

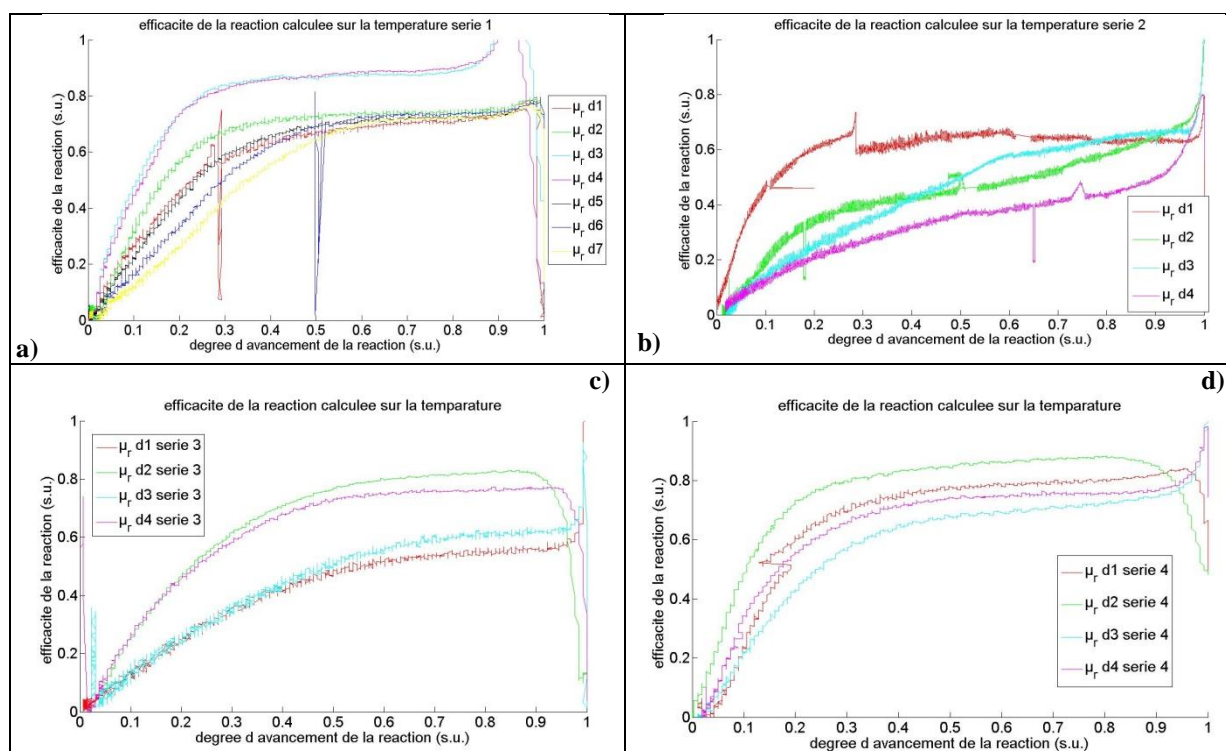


Figure 89 : Efficacité de la réaction en déshydratation calculée sur la température pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

Aucune corrélation évidente ne peut être observée avec certitude entre l'amplitude de l'efficacité de réaction et les conditions opératoires en entrée du réacteur pour les déshydratations.

D'une manière plus générale, l'efficacité de réaction est un critère simple de comparaison et de pré-dimensionnement des réacteurs thermochimique.

Chapitre 4

4.4.3.4. Démonstration expérimental de la droite de charge

La [Figure 90] présente le résultat de la comparaison de la droite de charge avec les résultats expérimentaux obtenus pour une hydratation et une déshydratation. La droite de charge et les résultats expérimentaux sont tracés sur un digramme de Mollier en indiquant également l'incertitude sur l'humidité.

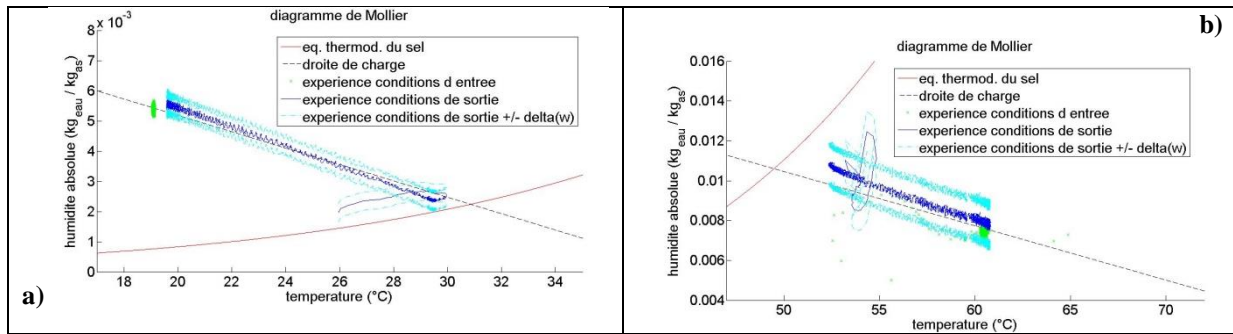


Figure 90 : Démonstration expérimentale de la droite de charge : a) pour la première hydratation de la première série de tests ; b) pour la première déshydratation de la première série de tests.

La [Figure 90] montre que les données expérimentales confirment la validité de la droite de charge. La théorie de la droite de charge est valable en régime stationnaire. Cependant, les essais montrent que l'établissement du régime stationnaire est très rapide, de l'ordre d'une dizaine de minutes pour les essais effectués sur 25 kg de réactif.

D'autres résultats de validation de la droite de charge sont également présentés dans le chapitre 5.

L'analyse des essais confirme également que la droite de charge est indépendante de la quantité de sel réactif utilisé et du débit d'air.

A la lecture de la [Figure 90], on observe que les conditions de température et d'humidité à la sortie du réacteur ne se trouvent pas sur l'équilibre du sel réactif. Il y a toujours un écart minimum. Ce phénomène, observé également sur l'alun de potassium sera nommé hystérésis de réaction. La position de cette hystérésis sera discutée au paragraphe suivant.

4.4.3.5. Hystérésis de réaction

Les graphes du paragraphe précédent mettent en évidence l'existence d'une hystérésis. L'observation expérimentale de cette hystérésis pour le bromure de strontium et pour d'autres sels est également effectuée par [Lahmidi 2005]. La position de cette hystérésis est donnée par la valeur de l'entropie de l'hystérésis de réaction. La détermination de la position de l'hystérésis n'a pas été effectuée auparavant.

La valeur théorique de l'enthalpie de réaction pour l'équilibre mono/hexa-hydraté du bromure de strontium est de 175 J/K·mol_{eau} (l'incertitude de la mesure n'est pas connue). Cependant, lors des essais, la présence d'une hystérésis de chaque côté

de l'équilibre est observée. C'est-à-dire que l'on observe toujours un écart entre la valeur de sortie et la courbe d'équilibre. Le calcul de la position de l'hystérésis est une approche purement mathématique. Néanmoins, l'observation expérimentale de l'hystérésis manifeste probablement la présence des limitations diffusionnelles intra-granulaire, c'est-à-dire des limitations diffusionnelles de la vapeur d'eau dans le grain de solide.

La détermination de la position de l'hystérésis a été réalisée pour tous les essais. Afin de ne pas alourdir le texte, les deux paragraphes suivants résument les résultats obtenus.

Pour la réaction d'hydratation, les valeurs utilisées pour situer l'hystérésis sont : 175,6, 176,9, 176,2. Les valeurs : 173,7, 173,3, 173, 172,9 et 172,8 J/K·mol_{eau} ont été identifiées expérimentalement pour situer l'hystérésis de réaction en déshydratation. La différence entre ces valeurs peut s'expliquer par les incertitudes des mesures (sur l'humidité absolue, sur la température et sur la correction de la température à la sortie du réacteur) utilisées pour évaluer la position de l'hystérésis. Plus précisément, l'incertitude de la mesure expérimentale pour déterminer la position de l'hystérésis a été évaluée à $\pm 1,4$ J/K·mol_{eau} en hydratation et à $\pm 4,2$ J/K·mol_{eau} en déshydratation.

Par conséquent, les valeurs retenues de l'entropie de réaction pour l'hystérésis sont 176,2 J/K·mol_{eau} pour l'hydratation et 173,3 J/K·mol_{eau} pour la déshydratation. Ces valeurs seront utilisées par la suite du manuscrit.

La [Figure 91] présente l'équilibre du bromure de strontium avec les positions de l'hystérésis déterminées expérimentalement.

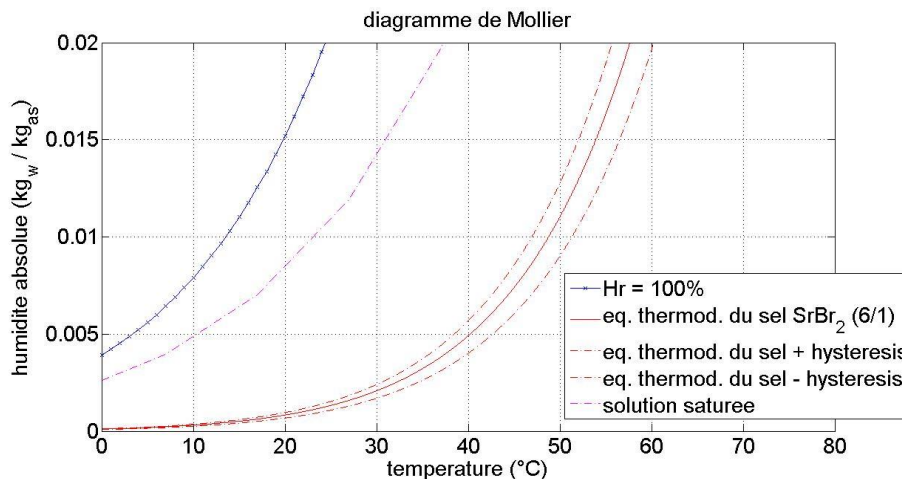


Figure 91 : Equilibre du bromure de strontium avec les positions de l'hystérésis déterminées expérimentalement superposées sur le diagramme de Mollier.

4.4.3.6. Puissance durant les réactions

Le calcul de la puissance est effectué de trois manières différentes, en utilisant différentes mesures. Les formules utilisées ont été présentées au paragraphe (4.3.3.5).

Comparaison des trois méthodes de calcul de la puissance et incertitudes de mesures

Les trois méthodes de calcul de la puissance doivent donner le même résultat en négligeant les pertes thermiques et en tenant compte des incertitudes de mesures. La [Figure 92] présente le résultat du calcul avec les trois méthodes pour une hydratation et pour une déshydratation en tenant compte des incertitudes de mesures. Ces résultats sont représentatifs des phénomènes pour toutes les séries d'essais.

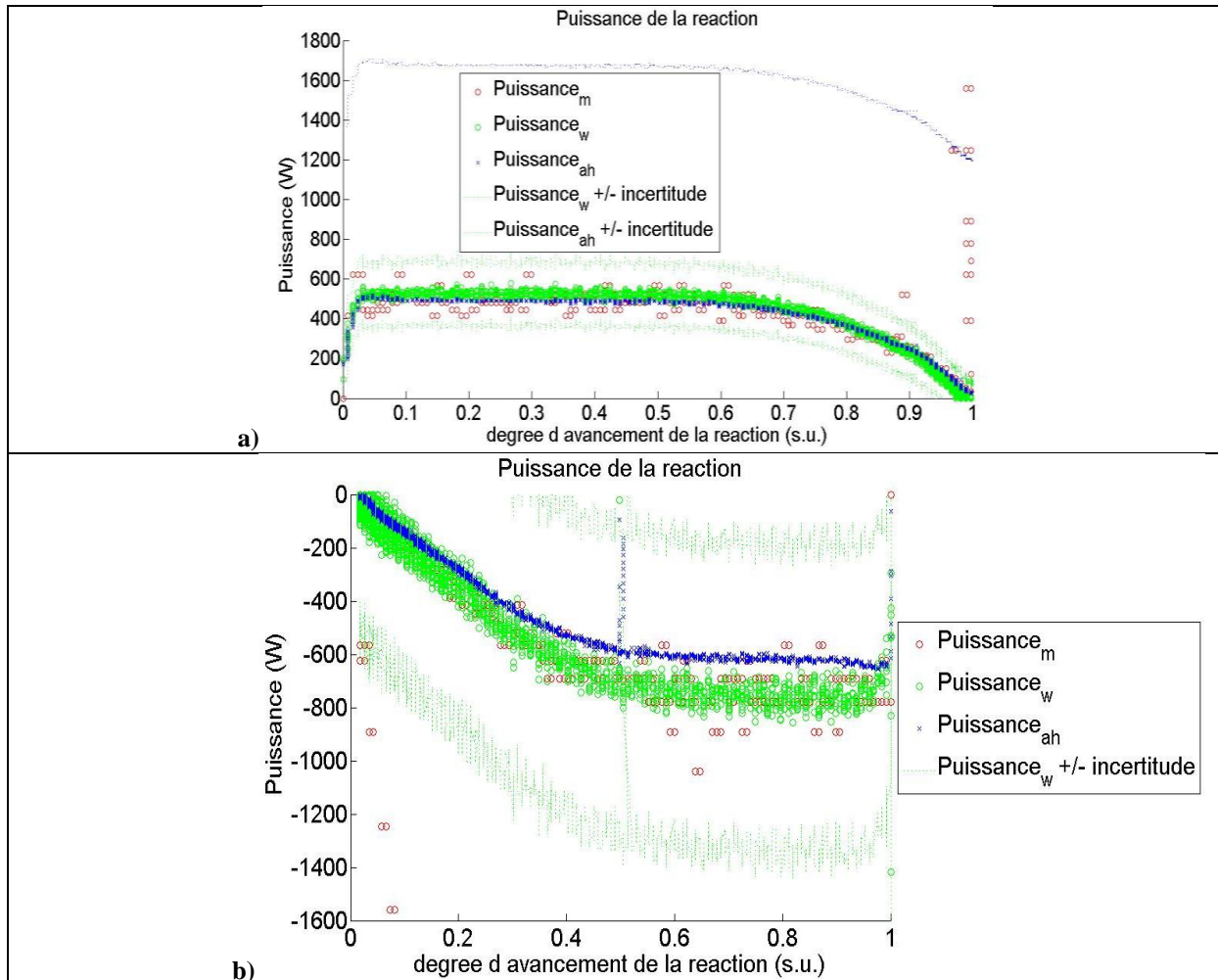


Figure 92 : Calcul de la puissance avec les trois méthodes et des incertitudes pour chaque méthode : a) pour la première hydratation de la première série d'essai ; b) pour la sixième déshydratation de la première série de tests.

On observe que le résultat des trois méthodes, en négligeant les pertes thermiques, est sensiblement le même [Figure 92]. Une meilleure correspondance des trois résultats est observée pour le cas de l'hydratation. De plus, les incertitudes des mesures sont également représentées. Le calcul des incertitudes est présenté en [Annexe 7.5].

Il est important de noter que l'incertitude calculée avec la méthode basée sur le bilan d'humidité absolue est la plus faible. Au contraire, l'incertitude calculée sur le bilan

enthalpique de l'air humide est la plus importante. Dans le cas de la déshydratation, cette incertitude est tellement importante que nous avons décidé de ne pas la représenter sur la [Figure 92b]. Il faut noter également que le calcul de l'incertitude pour \dot{Q}_m est non pertinente pour des raisons expliquées en [Annexe 7.5].

L'inconvénient du calcul de \dot{Q}_w par rapport au calcul de \dot{Q}_{ah} est que le résultat de \dot{Q}_w présente du bruit à cause des fluctuations de la production de vapeur par les chaudières à vapeur. C'est pourquoi \dot{Q}_{ah} est utilisé pour observer la puissance de la réaction.

Présentation de la puissance de réaction pour les différents essais

L'expression de \dot{Q}_{ah} a été utilisée pour tracer la puissance de la réaction pour toutes les séries d'essais. Ces résultats sont donnés à la [Figure 93] et [Figure 94].

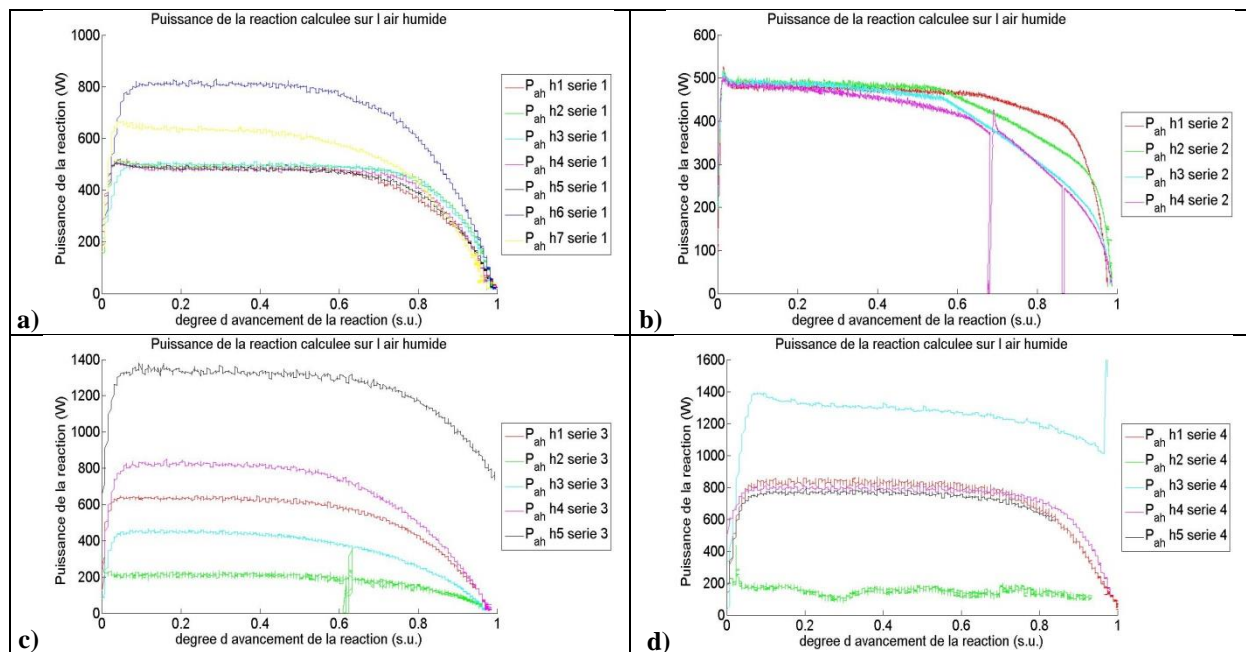


Figure 93 : Puissance de la réaction en hydratation calculée avec un bilan enthalpique sur l'air humide pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

La [Figure 94] présente les niveaux de puissance enregistrés lors des déshydratations. La puissance est négative puisque une déshydratation est une réaction endothermique.

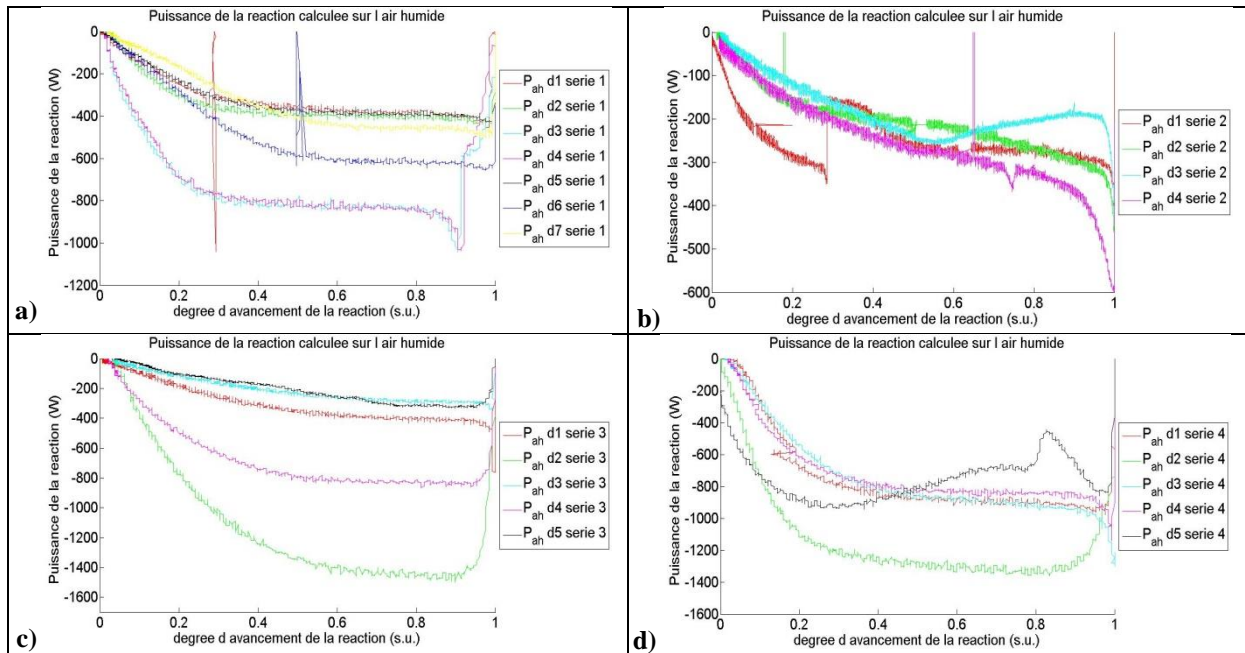


Figure 94 : Puissance de la réaction en déshydratation calculée avec un bilan enthalpique sur l'air humide pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

Les niveaux de puissance enregistrés aussi bien en hydratation qu'en déshydratation sont en adéquation avec les applications visées.

Influence du débit d'air

Les résultats de la [Figure 95] mettent en évidence la relation proportionnelle entre le débit massique et la puissance en hydratation et déshydratation respectivement.

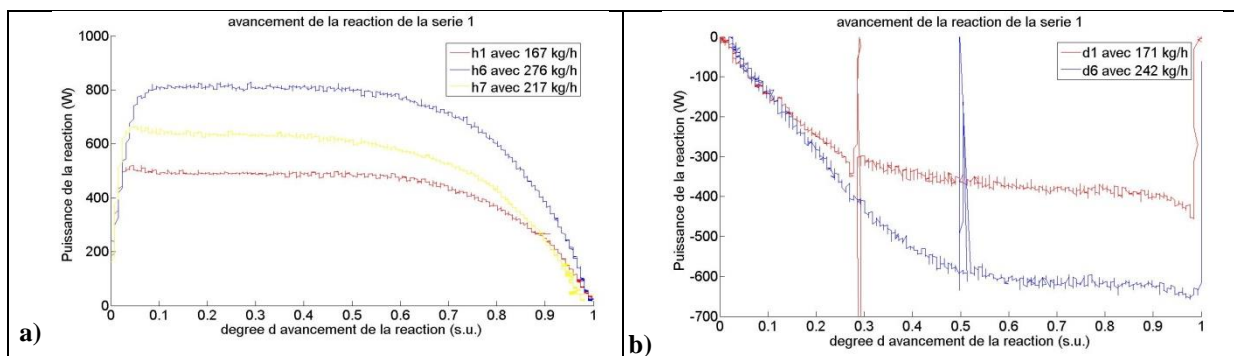


Figure 95 : Influence du débit sur la puissance : a) en hydratation ; b) en déshydratation.

Influence des conditions opératoires de température et d'humidité

La puissance est proportionnelle à la vitesse de réaction, dm_{sel}/dt (cf. paragraphe 4.3.3.5). Par conséquent les observations présentées au paragraphe (4.4.3.1) concernant les corrélations entre l'avancement de la réaction et les conditions opératoires de température et d'humidité absolue en entrée du réacteur sont également valables concernant les niveaux de puissance et les conditions opératoires en entrée du réacteur. Ainsi, plus l'affinité est importante plus la puissance est grande.

Essais en régime dynamique (série d'essais 5)

La [Figure 96] présente la puissance calculée avec les trois méthodes, pour les essais de la cinquième série d'essais effectués avec des conditions dynamiques.

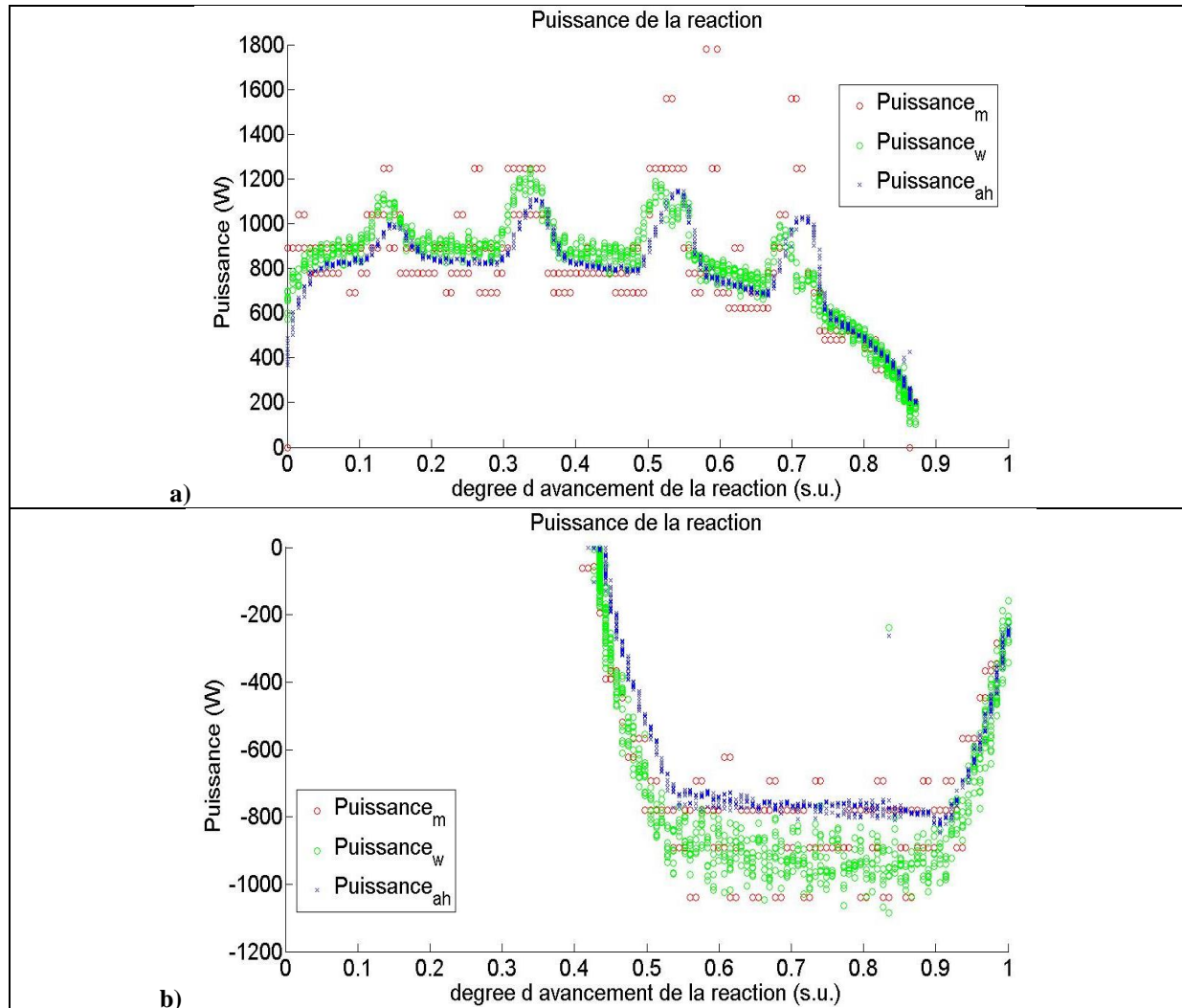


Figure 96 : Puissance de réaction pour les essais de la cinquième série de tests : a) pour une hydratation ; b) pour une déshydratation.

On observe que les trois méthodes donnent sensiblement le même résultat concernant le calcul de la puissance [Figure 96]. Le calcul de la puissance à partir d'un bilan sur la vapeur d'eau est visiblement la méthode la plus réactive dans le cas de l'hydratation.

4.4.3.7. Perte de charge, volume, porosité, perméabilité et densité énergétique

La perte de charge provoquée par le sel réactif est mesurée durant la réaction.

La [Figure 97] présente l'évolution de la perte de charge pour les réactions d'hydratation.

Chapitre 4

Il est important de noter que la gamme de fonctionnement du capteur de pression différentielle varie de 0 à 500 Pa. Ceci implique que les valeurs de la perte de charge supérieure à 500 Pa sont erronées.

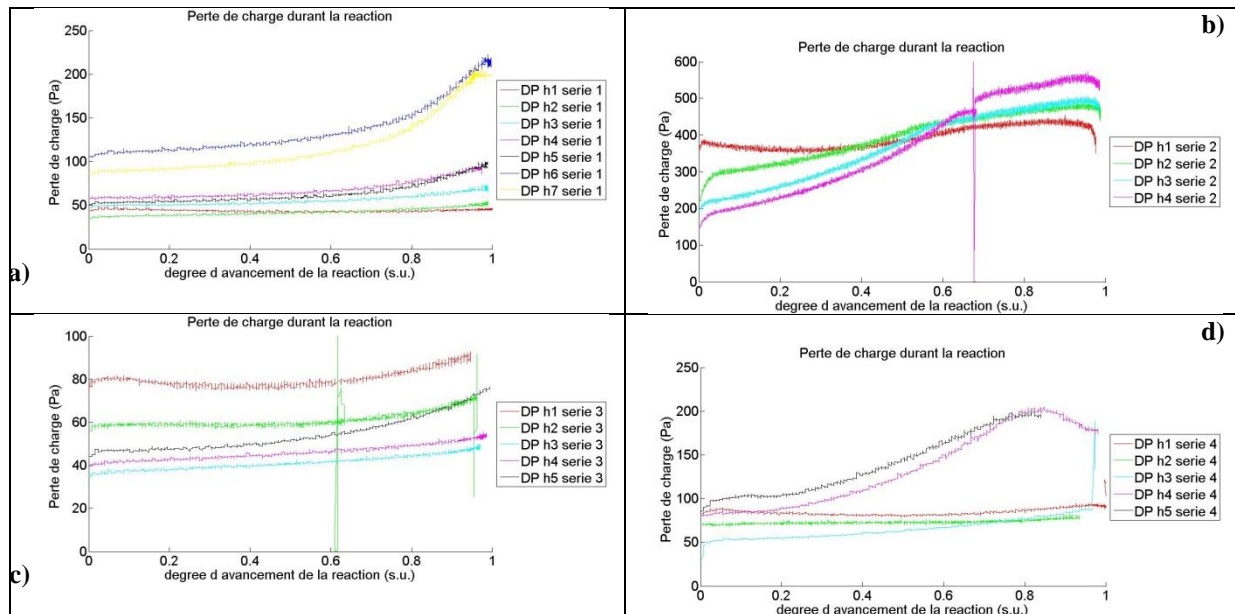


Figure 97 : Evolution de la perte de charge durant la réaction d'hydratation pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

L'évolution de la perte de charge durant les réactions de déshydratation est présentée à la [Figure 98].

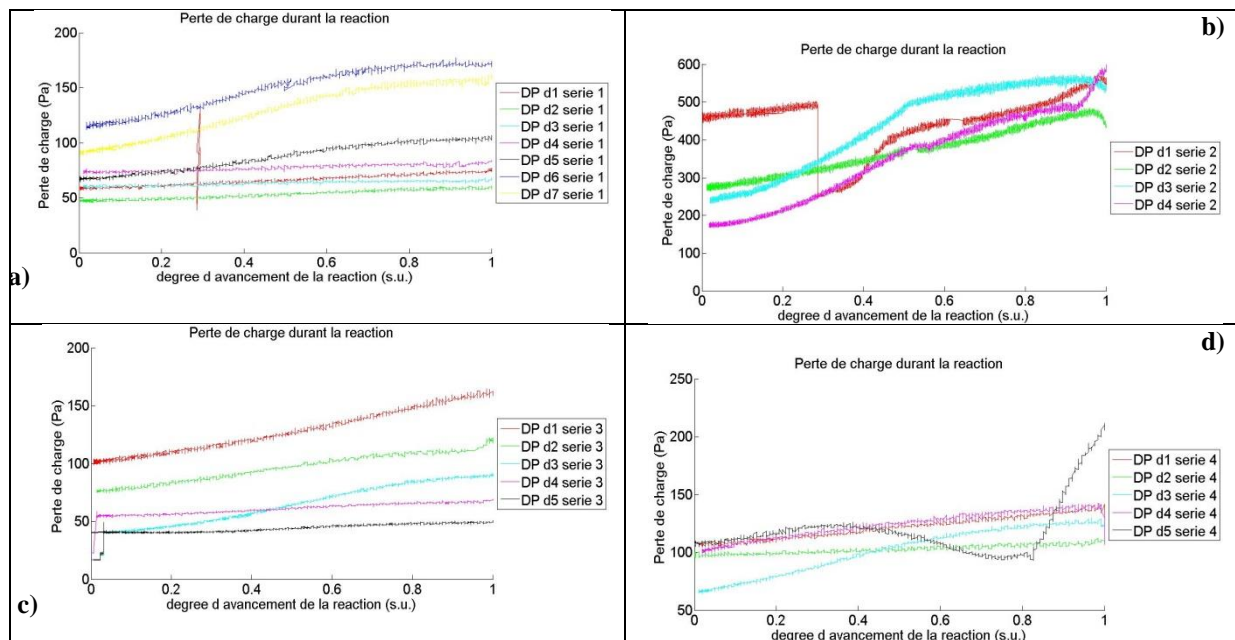


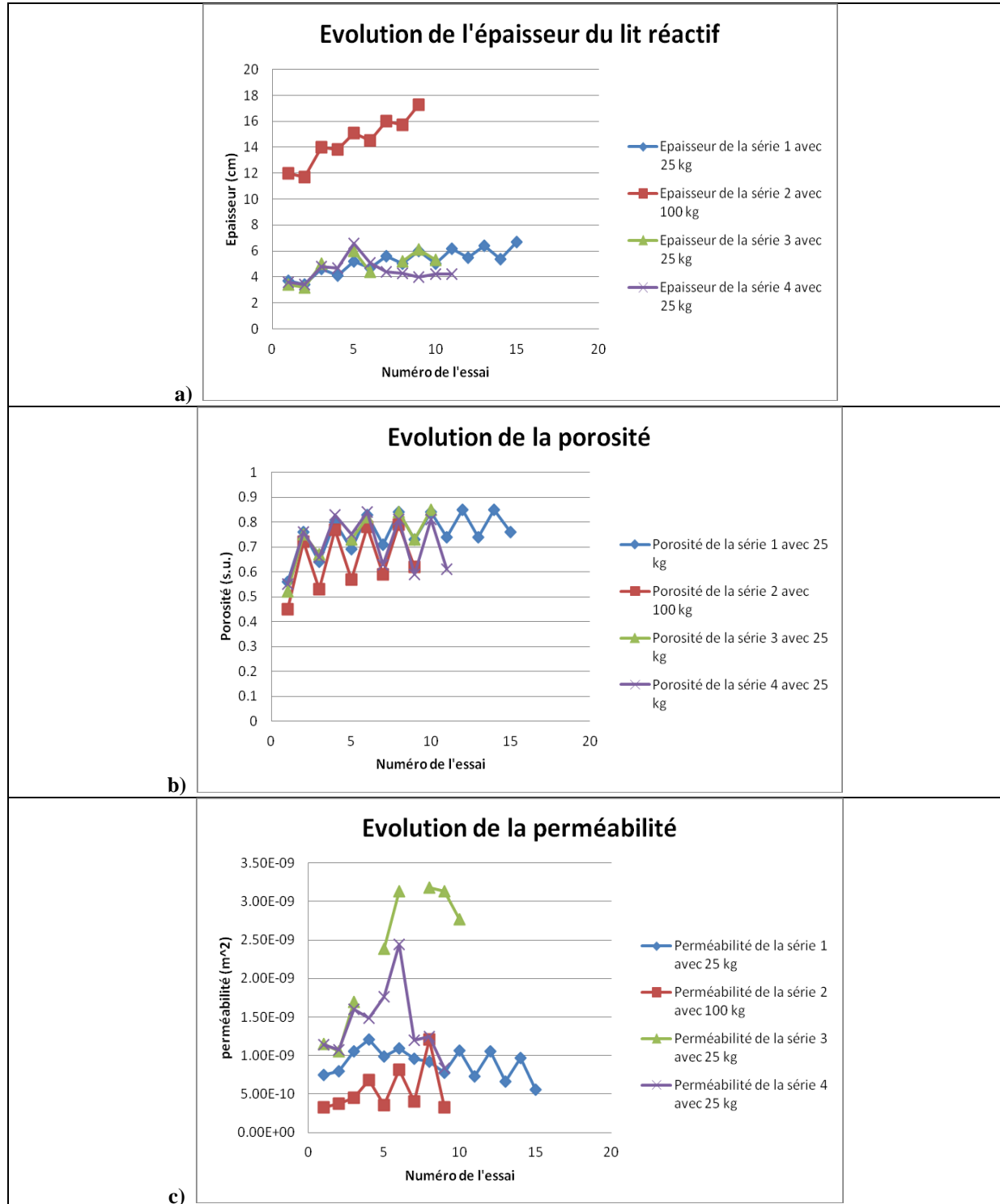
Figure 98 : Evolution de la perte de charge durant la réaction de déshydratation pour les séries des tests : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série.

A la fin de chaque essai un relevé de l'épaisseur est effectué et permet de calculer la porosité de la couche de sel. De plus, à la fin de chaque essai, la perte de charge est mesurée pour différents débits d'air. De cette manière, la perméabilité du milieu est

Chapitre 4

calculée en utilisant la loi de Darcy. L'incertitude sur la perméabilité a également été évaluée. Elle est de l'ordre de 11%.

Les valeurs des mesures d'épaisseur du lit, de la porosité, de la perméabilité du milieu et de la densité énergétique pour toutes les séries d'essais sont données [Annexe 7.9]. L'évolution de l'épaisseur du lit, de la densité énergétique du lit, de la porosité et de la perméabilité cycle après cycle est présentée aux [Figure 99a-d].



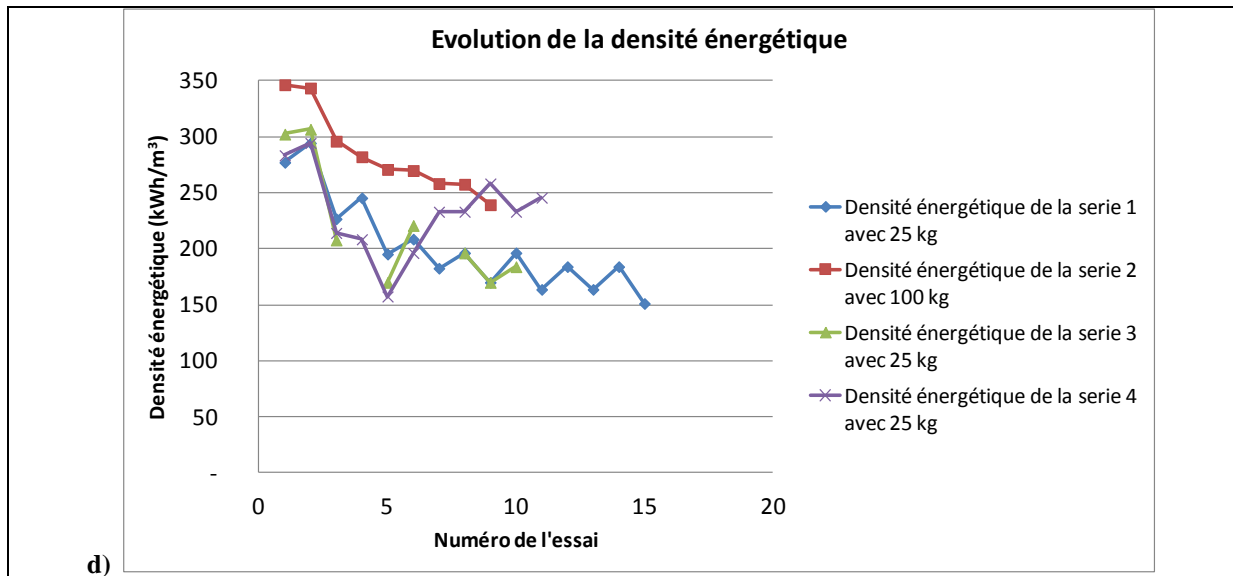


Figure 99 : Evolution : a) de l'épaisseur du lit de sel ; b) de la porosité ; c) de la perméabilité ; d) de la densité énergétique pour les 4 séries d'essais.

Les évolutions de l'épaisseur du lit [Figure 99a] et de la porosité [Figure 99b] pour les différents essais effectués avec une quantité d'environ 25 kg de sel sont très similaires. La porosité de l'essai effectué avec 100 kg a une valeur plus réduite mais son évolution suit le même comportement que lors des essais avec 25 kg. La masse et l'épaisseur de sel étant plus importantes, le sel est comprimé par son propre poids et par conséquent la valeur de la porosité est réduite.

On observe qu'en général l'épaisseur du lit diminue durant une réaction de déshydratation. Inversement, une augmentation de l'épaisseur est généralement enregistrée suite à une hydratation. Cependant, il y a eu 1-2 cas où cette observation n'était pas confirmée. De plus, une corrélation expérimentale ou une expression analytique n'ont pu être identifiées pour expliquer et prédire le comportement du matériau réactif. On note néanmoins une tendance générale à l'augmentation de l'épaisseur du sel cycle après cycle. Cette tendance persiste même au bout des 7 cycles effectués sur la première série.

Concernant la densité énergétique, il est important de noter que la densité énergétique intrinsèque (le solide est considéré comme un bloc non-poreux) du sel est de 630 kWh/m^3 et de 1227 kWh/m^3 calculée respectivement sous la forme hydratée et déshydratée du sel. Les densités énergétiques présentées à la [Figure 99d] sont celles du lit réactif. La densité énergétique dépend de l'épaisseur du lit, et par conséquent les remarques concernant l'évolution de l'épaisseur du réactif sont applicables pour la densité énergétique. Il est important de noter que les niveaux des densités énergétiques enregistrées sont très intéressants. Néanmoins, comme l'épaisseur a tendance à augmenter, la densité énergétique diminue inévitablement cycle après cycle.

Aucune corrélation expérimentale n'a pu être identifiée concernant l'évolution de la perméabilité durant la réaction.

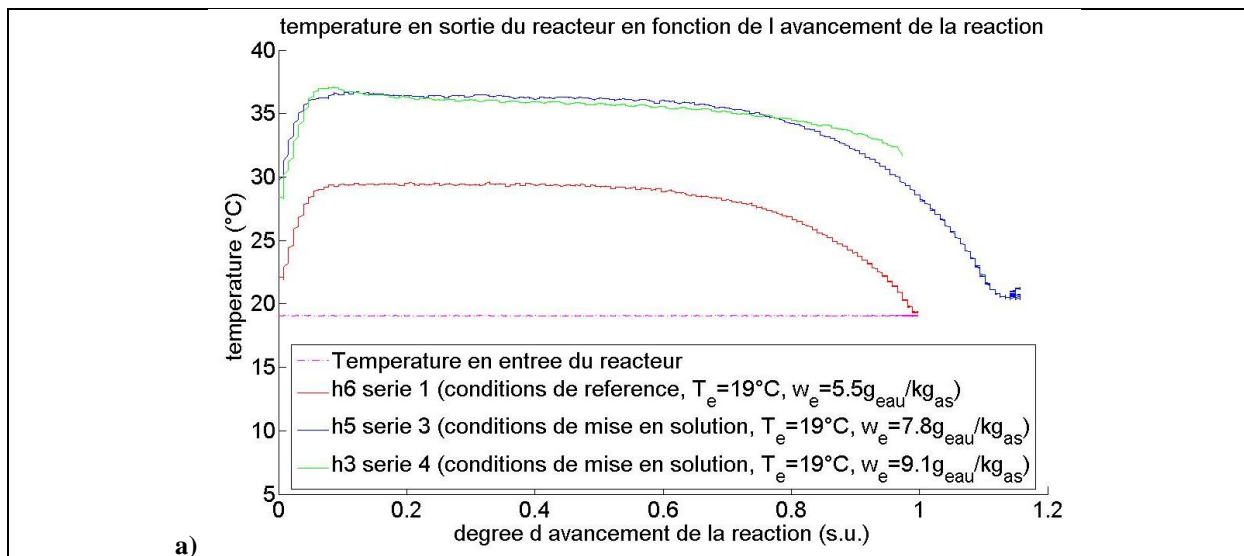
Ces valeurs de la perméabilité seront utilisées au chapitre 5 pour valider le modèle numérique.

4.4.3.8. Phénomène de mise en solution-solution saturée

Comme déjà évoqué au paragraphe (4.3.3.7), les travaux qui traitent des essais pour des conditions opératoires dans la zone de solution saturée font état de difficultés irréversibles pour le déroulement de la réaction. [Rambaud 2009] propose également d'éviter cette zone de fonctionnement durant la réaction d'hydratation du bromure de strontium.

Deux essais durant lesquels les conditions opératoires provoquaient le phénomène de mise en solution du bromure de strontium ont été effectués dans le but d'investiguer les potentielles difficultés qui peuvent apparaître dans ce cas. Il s'agit de la cinquième hydratation de la troisième série d'essais et de la troisième hydratation de la quatrième série. Les deux ont eu lieu à 19°C. La première a eu lieu avec une humidité de 7,8 g_{eau}/kg_{as} alors que la deuxième avec 9,1 g_{eau}/kg_{as}.

L'élévation de la température provoquée par la réaction d'hydratation lors d'une mise en solution est plus importante que lors d'une hydratation de référence [Figure 100a] et par conséquent la puissance dégagée est également plus importante [Figure 100b]. Le graphe suivant compare trois essais réalisés à débit identique.



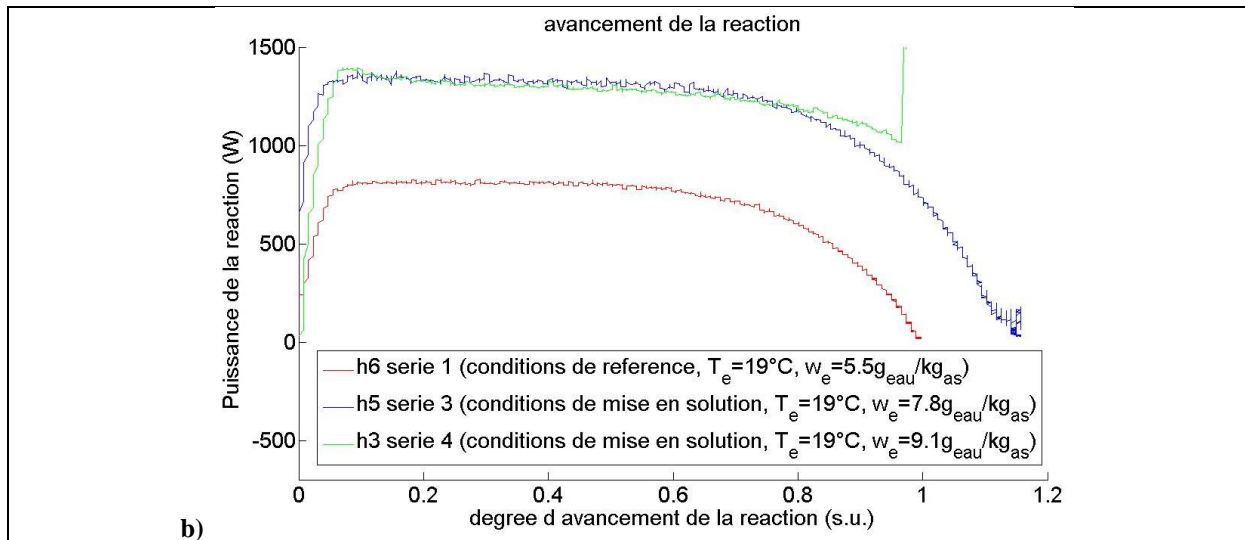


Figure 100 : Comparaison entre un essai de référence et les essais dont les conditions se situent à l'intérieur de la zone de mise en solution pour : a) l'élévation de température du flux d'air ; b) la puissance dégagée.

La [Figure 101] présente la comparaison des résultats concernant l'avancement de réaction et la perte de charge de deux essais.

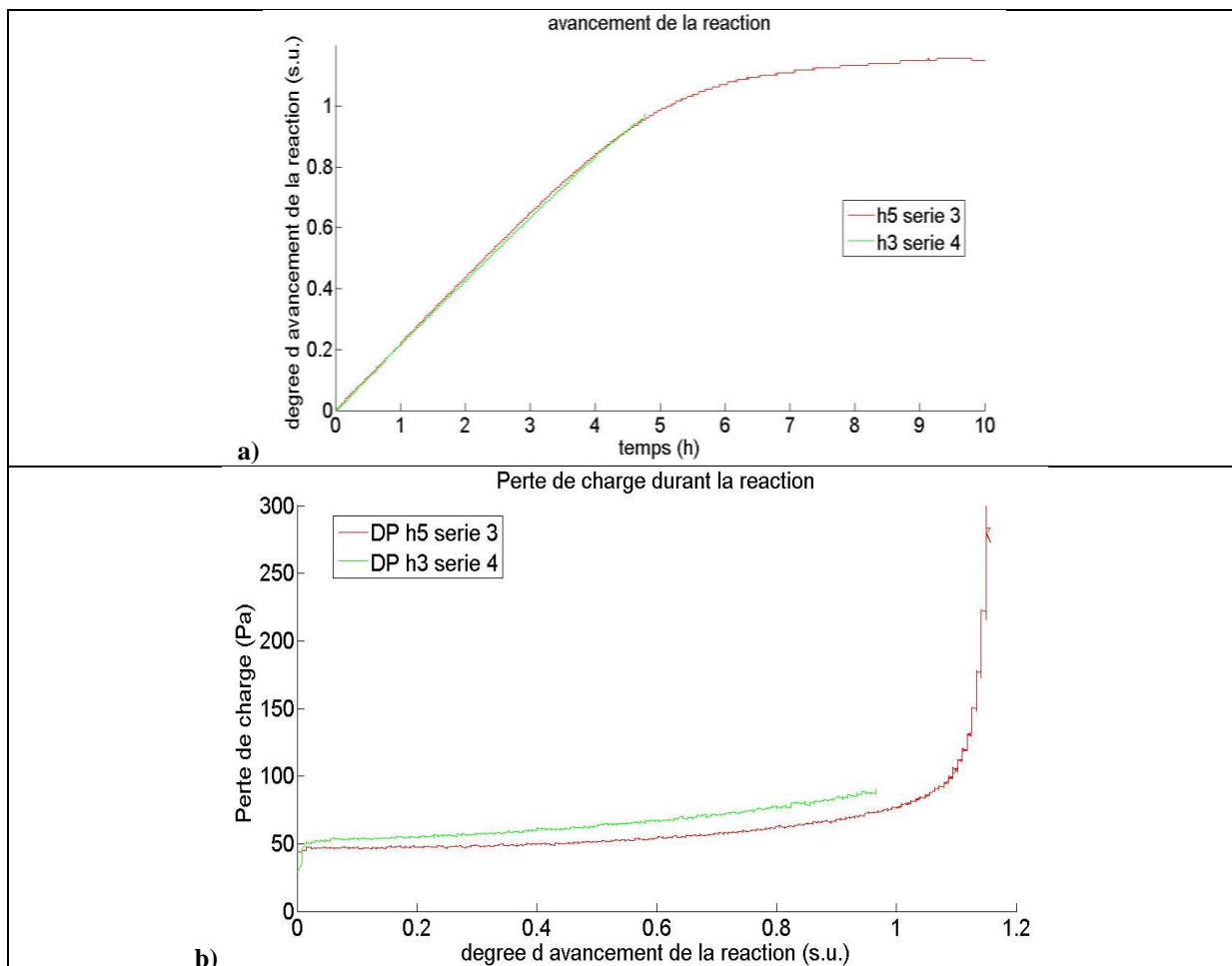


Figure 101 : Deux hydratations avec des conditions opératoires de mise en solution : a) comparaison de l'avancement de réaction ; b) comparaison de la perte de charge.

On observe que même si les deux hydratations n'ont pas eu lieu avec la même humidité absolue l'avancement de la réaction pour les deux essais est identique [Figure 101a]. Ceci est également le cas concernant l'élévation de température [Figure 100a]. Trois hypothèses peuvent expliquer cela : 1) la mesure du capteur d'humidité était erronée et les deux essais ont eu lieu à la même humidité absolue, 2) la quantité de vapeur d'eau était en excédent par rapport à la stoechiométrie et par rapport à la quantité de sel réactif, 3) la quantité de vapeur d'eau réagissant avec le sel réactif pour des conditions opératoires dans la zone de mise en solution est indépendante de la quantité de vapeur d'eau en entrée du réacteur.

La première explication nous semble peu probable parce que d'autres essais ont eu lieu après ces essais et aucune anomalie concernant la mesure de l'humidité n'a été observée. La deuxième explication est également écartée suite à un calcul des quantités de produits mis en jeu. Par conséquent, nous pensons que la troisième explication est la plus plausible pour expliquer ce comportement.

Lors de la cinquième hydratation de la troisième série, la variation de la masse du bromure de strontium durant la réaction était plus grande que la variation maximale théorique. Pour cette raison X est supérieur à 1 sur la [Figure 101a]. A la fin de cet essai, le solide au sein du réacteur était devenu liquide et il avait coulé en partie à travers la grille de support sur la partie inférieure du réacteur. Il semblerait que cette hydratation mal contrôlée a provoqué la mise en solution de solide et pour cette raison la variation de la masse était supérieure à la variation théorique. L'observation de l'évolution de la perte de charge semble confirmer cette hypothèse. La valeur de la perte de charge augmente significativement lorsque l'avancement dépasse 100%. La valeur de la perte de charge enregistrée dépasse 500 Pa, qui est la limite de lecture du capteur. La mise en solution provoquée après la fin de la réaction conduit à l'apparition d'une couche de liquide qui fait obstruction au passage du flux d'air.

Suite à ce test et aux observations précédentes, une autre hydratation mieux contrôlée cette fois-ci a été réalisée pour étudier si les hypothèses précédentes étaient correctes. Il s'agit de la troisième hydratation de la quatrième série d'essais. L'hydratation a été arrêtée à $X=0,975$. Dans ce cas, la perte de charge a le même comportement que lors de l'hydratation 5 de la troisième série sans qu'une brusque augmentation ne soit observée. De plus, à la fin de l'essai, aucune trace de liquide n'a été observée. Pour cette raison, il semble que les problèmes décrits précédemment interviennent uniquement si l'hydratation est mal contrôlée, c'est-à-dire, si après la fin de la réaction d'hydratation le flux d'air aux conditions de mise en solution de sel continue à être véhiculé dans le réacteur.

Pour cette raison les résultats de l'hydratation 5 de la troisième série d'essais sont considérés comme valables de $X=0$ jusqu'à $X=1$. Au-delà de $X=1$ les résultats pour cette hydratation sont erronés.

L'augmentation de la perte de charge durant ce type d'hydratation est observée sans pour autant enregistrer une augmentation de la perte de charge énorme ou bloquant comme il est décrit par [van Essen 2010] et [Zondag 2010]. De plus, concernant la quatrième série d'essais, la déshydratation juste après cette hydratation a eu lieu sans aucune difficulté ([Figure 72d] et [Figure 98d]) et l'hydratation suivante a eu lieu comme les autres hydratations aux mêmes conditions [Figure 71d] et [Figure 97a].

Nous pensons que la différence de comportement entre les phénomènes observés durant notre travail et les travaux d'ECN s'explique, comme dans le cas de l'alun de potassium détaillé au paragraphe (4.3.3.7), par l'importante différence géométrique entre les dispositifs expérimentaux.

Bien évidemment, d'autres essais avec des conditions opératoires dans la zone de mise en solution seraient nécessaires pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes en question. Néanmoins, les résultats des hydratations montrent qu'il n'y a aucune raison de craindre cette zone de fonctionnement à condition de bien contrôler la fin de la réaction d'hydratation.

4.4.3.9. Hydratation spontanée

Le phénomène d'hydratation spontanée pour le bromure de strontium a été évalué comme pour l'alun de potassium.

Un essai d'une durée de 3 semaines a été effectué. L'hydratation spontanée observée et exprimée en fonction de l'avancement de la réaction durant cette période était de l'ordre de $X=3\%$. Ce résultat montre que l'étanchéité du réservoir de bromure de strontium n'est pas un problème pour des futures utilisations du stockage thermochimique.

4.4.4. Synthèse des résultats des essais sur le bromure de strontium

Les essais effectués sur le bromure de strontium montrent une bonne stabilité du matériau après plusieurs cycles. Un front de réaction a aussi été observé et la validité de la droite de charge a été démontrée. La position de l'hystérésis de la réaction a pu être calculée aussi. Une corrélation entre la vitesse de la réaction, la différence de la température du flux d'air entre l'entrée et la sortie du réacteur, la puissance et les conditions opératoires a également été mise en évidence. Il a été montré que plus l'affinité est importante plus la réaction est rapide, plus la différence de température en question est importante et plus la puissance est grande également.

De plus, le déroulement des réactions d'hydratation dont les conditions opératoires se trouvent à l'intérieur de la zone de mise en solution du solide ne semble pas poser problème à condition que ce type d'hydratation soit bien contrôlé et arrêté dès que la totalité du sel a réagi. Le phénomène d'hydratation spontanée ne pose pas problème non plus.

L'efficacité de réaction et donc l'élévation de température lors des hydratations sont très satisfaisantes et en phase avec les besoins du chauffage résidentiel. Les niveaux de puissance des réactions exothermiques effectuées sous diverses conditions sont également en adéquation avec les niveaux de puissance nécessaires pour les applications résidentielles.

4.5. Conclusions des essais expérimentaux

Les résultats des essais expérimentaux réalisés avec de l'alun de potassium et avec du bromure de strontium ont été présentés dans ce chapitre.

Les principales conclusions dégagées sur les deux matériaux sont les suivantes :

- Les sels thermochimiques testés présentent une très bonne stabilité après plusieurs cycles. Ceci peut laisser penser que ces matériaux seront stables après plusieurs cycles effectués durant plusieurs années, même si cela mériterait des essais supplémentaires pour confirmer ce point.
- Le fonctionnement avec un flux d'air ascendant, au niveau du réacteur, n'est pas recommandé pour éviter des phénomènes de fluidisation et/ou d'entraînement des particules solides.
- La présence d'un front de réaction a été observée. Il a été montré que ce front se déplace dans le même sens que le sens de circulation du flux d'air.
- La validité de la droite de charge a été démontrée pour les deux réactifs.
- L'existence d'une hystérésis (écart à l'équilibre minimum) qui limite les performances des réactifs a également été observée.
- Plus l'affinité est importante, plus la réaction est rapide, plus la différence de température est importante et plus la puissance est grande également.
- La problématique de l'hydratation spontanée a été étudiée et il semble que la portée du phénomène soit limitée.
- Le déroulement des réactions d'hydratation dont les conditions opératoires sont à l'intérieur de la zone de mise en solution ne semble ni être bloquant pour le déroulement des cycles suivants ni problématique à condition que ces hydratations soient bien contrôlées et arrêtées avant la fin de la réaction.
- Des tendances d'évolution pour l'épaisseur du lit réactif, la porosité, la perte de charge et la perméabilité ont pu être observées mais aucune corrélation expérimentale n'a pu être identifiée concernant leur évolution.
- L'alun de potassium semble être un matériau qui ne peut pas fournir ni les niveaux d'élévation de température ni les niveaux de puissance nécessaires pour les applications du stockage thermochimique pour des applications bâtiment. Au contraire, le bromure de strontium semble être un matériau adapté pour cela.

Ces essais ont permis de comprendre en partie le déroulement des phénomènes physicochimique durant les réactions. Ces données seront utilisées au chapitre suivant pour la validation du modèle numérique et pour approfondir la compréhension de ces phénomènes.

Chapitre 5. Validation du modèle numérique

Validation du modèle numérique

« Il n'a pas d'importance comment votre théorie est belle, elle n'a pas d'importance comment vous êtes intelligents. Si la théorie n'est pas d'accord avec l'expérience, c'est mal »

Richard Freynman

Sommaire du chapitre 5

Chapitre 5. Validation du modèle numérique

- 5.1. Introduction
- 5.2. Critères de validation
- 5.3. Validation sur le cas de référence
 - 5.3.1. Réaction d'hydratation (cas numéro 1)
 - 5.3.1.1. Simulation initiale du cas de référence
 - 5.3.1.2. Influence de la constante cinétique
 - 5.3.1.3. Influence de l'hystérésis de réaction et validation du cas de référence
 - 5.3.2. Réaction de déshydratation (cas numéro 2)
- 5.4. Validation du modèle pour différentes conditions opératoires
 - 5.4.1. La validation du modèle pour un débit d'air différent
 - 5.4.1.1. Le cas de la réaction d'hydratation (cas numéro 3)
 - 5.4.1.2. Le cas de la réaction de déshydratation (cas numéro 4)
 - 5.4.2. La validation du modèle pour d'autres conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire
 - 5.4.2.1. Le cas des hydratations (cas numéro 5 à 9)
 - 5.4.2.2. Le cas des déshydratations (cas numéro 10 à 15)
 - 5.4.3. La validation du modèle en régime dynamique
 - 5.4.3.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 16)
 - 5.4.3.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 17)
 - 5.4.4. La validation du modèle pour une quantité de réactif plus importante
 - 5.4.4.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 18)
 - 5.4.4.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 19)
- 5.5. Forces et faiblesses du modèle
- 5.6. Conclusions

5.1. *Introduction*

Ce chapitre porte sur la confrontation du modèle numérique avec les résultats des essais expérimentaux dans le but de valider le modèle et de mettre également en évidence ses limites.

Pour cette raison, le modèle numérique est comparé à plusieurs essais expérimentaux sous différentes conditions. La validation d'un modèle numérique uniquement pour un point de fonctionnement n'est pas suffisante. Une confrontation du modèle avec des essais effectués sous différentes conditions opératoires est nécessaire dans le but d'examiner les limites du modèle et pour établir une plage de fonctionnement dans laquelle le modèle a été validé.

La validation du modèle pour des conditions opératoires de référence est effectuée au début du chapitre. Ensuite, le modèle est validé pour des conditions opératoires différentes des conditions de référence.

Les paramètres pour lesquels une validation du modèle est opérée sont : le débit d'air, les conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire mais aussi en régime dynamique et la quantité de réactif.

Tout ceci permettra aussi de mettre en évidence l'influence de certains paramètres opératoires sur le résultat et le comportement du modèle numérique.

5.2. Critères de validation

Pour la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle, nous utiliserons les critères quantitatifs suivants :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(y(i) - f(i))^2]}{\sum_{i=1}^n [(y(i) - \bar{y})^2]}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(y(i) - f(i))^2]}$$

Avec, y le résultat expérimental et f le résultat du modèle.

Le coefficient de détermination, (R^2 , coefficient of determination en anglais) est utilisé en régression linéaire pour quantifier la validité d'une estimation. Il mesure ici la qualité de l'estimation faite par le modèle par rapport aux résultats expérimentaux. Plus R^2 est proche de 1, plus la corrélation entre les résultats expérimental et numérique est parfaite. Le coefficient de détermination est un critère adimensionné.

L'erreur type (RMSE, Root Mean Square Error) est la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne. Elle prend en compte le carré de l'erreur sur chaque pas de temps et est donc plus sensible aux grandes erreurs. Il donne donc une estimation globale de l'erreur entre le résultat du modèle numérique et le résultat expérimental. Le RMSE a la même unité que la grandeur physique dont l'erreur type est à évaluer. Pour cette raison l'erreur type peut être comparée à l'incertitude des mesures expérimentales.

5.3. Validation sur le cas de référence

Plusieurs essais ont été réalisés dans des conditions de référence. Le but du paragraphe est de montrer les étapes indispensables à la validation du modèle pour ces cas de référence. Cette méthodologie ainsi que les conclusions développées seront utilisées pour la validation du modèle sous d'autres conditions.

5.3.1. Réaction d'hydratation (cas numéro 1)

5.3.1.1. Simulation initiale du cas de référence

La validation du modèle nécessite la détermination d'un certain nombre de paramètres. Le paramètre central est la constante cinétique.

Le [Tableau 33] donne les paramètres utilisés lors de cette simulation.

Il est important de noter que pour tous les cas de validation du modèle, la valeur du débit d'air en sortie du réacteur est utilisée. En effet, en raison d'inévitables fuites entre l'entrée et la sortie du réacteur, nous considérons que la valeur du débit en sortie de réacteur est plus proche de la valeur réelle du débit traversant le réacteur.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,095 kg
Épaisseur du lit	4,1 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	18,9°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,4 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	144,5 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	3·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Non

Tableau 33 : Paramètres de simulation initiaux utilisés pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1).

Les graphes suivants montrent la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats numériques. Pour la validation du modèle, il est important de comparer simultanément tous les résultats entre eux. Ceci est effectué aux figures suivantes [Figure 102].

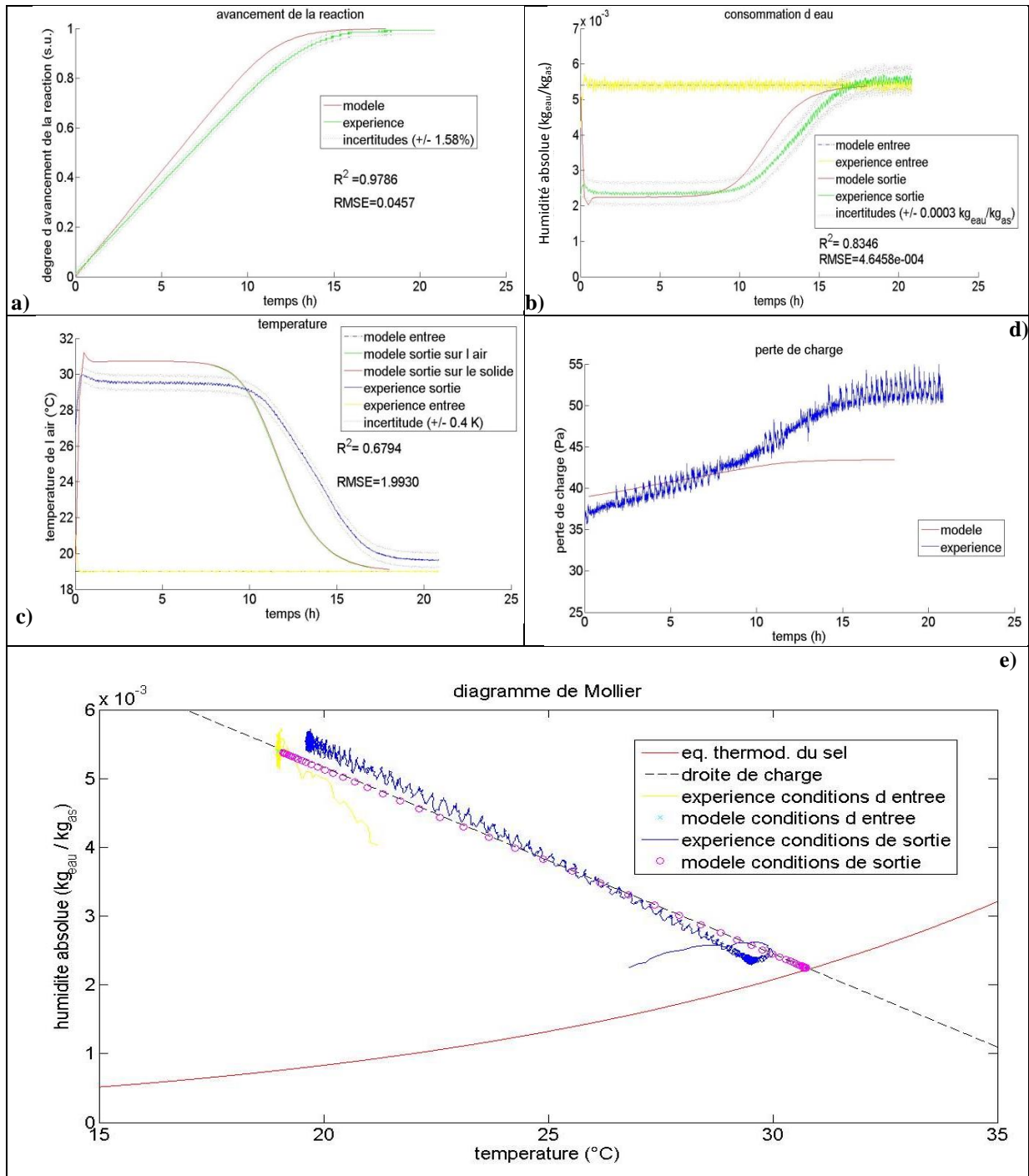


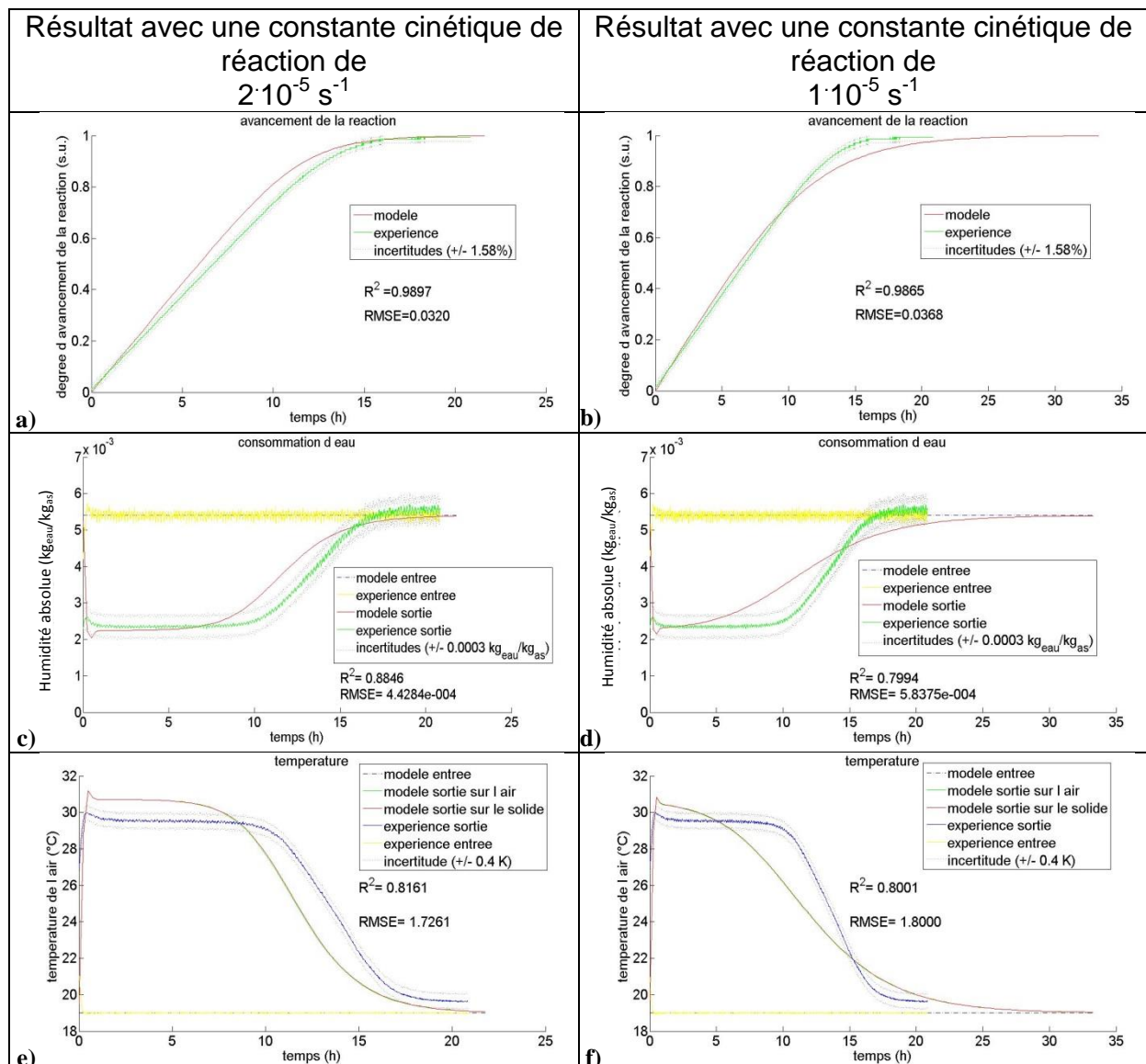
Figure 102 : Comparaison initiale des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.

D'une manière générale, les [Figure 102a], [Figure 102b], [Figure 102c] et [Figure 102e] montrent que le modèle représente les dynamiques des phénomènes physiques. Néanmoins, le modèle présente certains points problématiques. La [Figure 102a] montre que le résultat du modèle est un peu plus rapide que le résultat expérimental. Ceci implique que la constante cinétique semble surestimée. En même temps, la [Figure 102b] montre que l'amplitude du résultat numérique correspond à l'amplitude du résultat expérimental. Or, l'amplitude du résultat représenté à la

[Figure 102c] est également surestimée. Ceci peut aussi être observé à la [Figure 102e]. En ce qui concerne la perte de charge [Figure 102d] le modèle ne représente pas bien ni l'amplitude du résultat ni les dynamiques du phénomène. Ceci est dû au fait que la modification du volume durant la réaction n'a pas été pris en compte lors de cette simulation.

5.3.1.2. Influence de la constante cinétique

Ces points problématiques du modèle peuvent être améliorés en modifiant la constante cinétique. Les résultats des simulations avec des valeurs plus petites de la constante cinétique sont donnés à la [Figure 103].



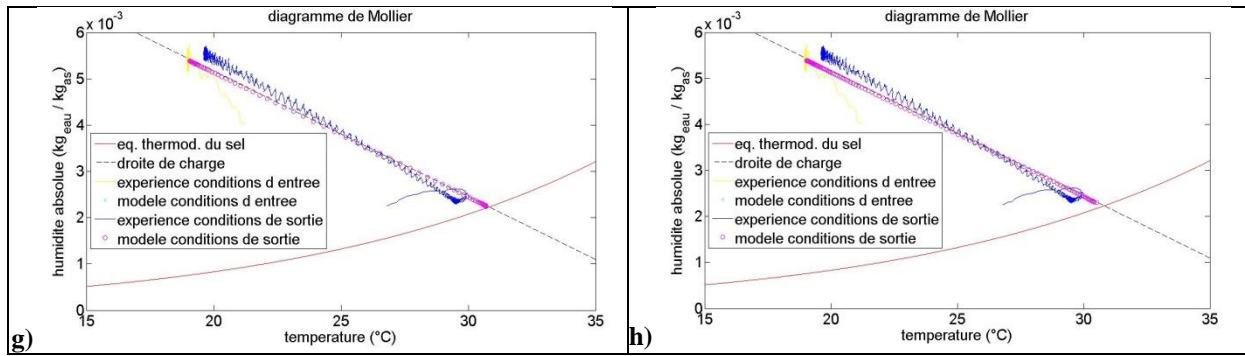


Figure 103 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour 2 valeurs de la constante cinétique : a et b) avancement de la réaction ; c et d) consommation de vapeur d'eau ; e et f) température de l'air et du solide ; g et h) représentation sur le diagramme de Mollier.

La diminution de la valeur de la constante cinétique améliore à un certain degré le résultat. La [Figure 103b] montre une meilleure correspondance entre le résultat expérimental et le résultat numérique. Néanmoins, ceci n'est pas le cas concernant la consommation de vapeur d'eau [Figure 103d] et la température [Figure 103f]. L'utilisation de cette constante cinétique ($1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) tient moins bien compte des dynamiques des phénomènes.

La simulation avec l'autre valeur de la constante cinétique ($2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) tient mieux compte des dynamiques des phénomènes concernant la consommation de vapeur d'eau [Figure 103c] et de la température [Figure 103e].

Néanmoins, cette série de simulation met en évidence que malgré la diminution de la valeur de la constante cinétique le modèle surestime toujours la température de réaction [Figure 103g] et [Figure 103h]. La température calculée par le modèle est sur l'équilibre, or la température mesurée expérimentalement présente un léger décalage par rapport à l'équilibre. Une baisse encore plus importante de la valeur de la constante cinétique ($1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) permet légèrement de réduire la température [Figure 103h] mais ceci n'est pas suffisant et, de plus, ne permet pas de bien tenir compte des dynamiques des autres phénomènes comme il a été expliqué précédemment.

La conclusion de ces deux simulations est que ce décalage entre la température de réaction et l'équilibre que l'on observe expérimentalement doit être mieux pris en compte. Ceci revient à utiliser la notion d'hystérésis de réaction par rapport à la droite d'équilibre. La valeur de l'hystérésis en question peut être déduite à partir des résultats expérimentaux. Ceci est effectué au chapitre 4 (paragraphe 4.4.3.5). La valeur de l'entropie de réaction pour l'hystérésis est de $176,2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}_{\text{eau}}$ pour l'hydratation et de $173,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}_{\text{eau}}$ pour la déshydratation. Nous pensons que de cette manière le modèle pourrait, en partie, tenir également compte des limitations diffusionnelles intra-granulaire.

5.3.1.3. Influence de l'hystérésis de réaction et validation du cas de référence

Une autre série de simulation est alors effectuée en tenant compte des observations précédentes sur l'hystérésis et en tenant également compte de la variation du

Chapitre 5

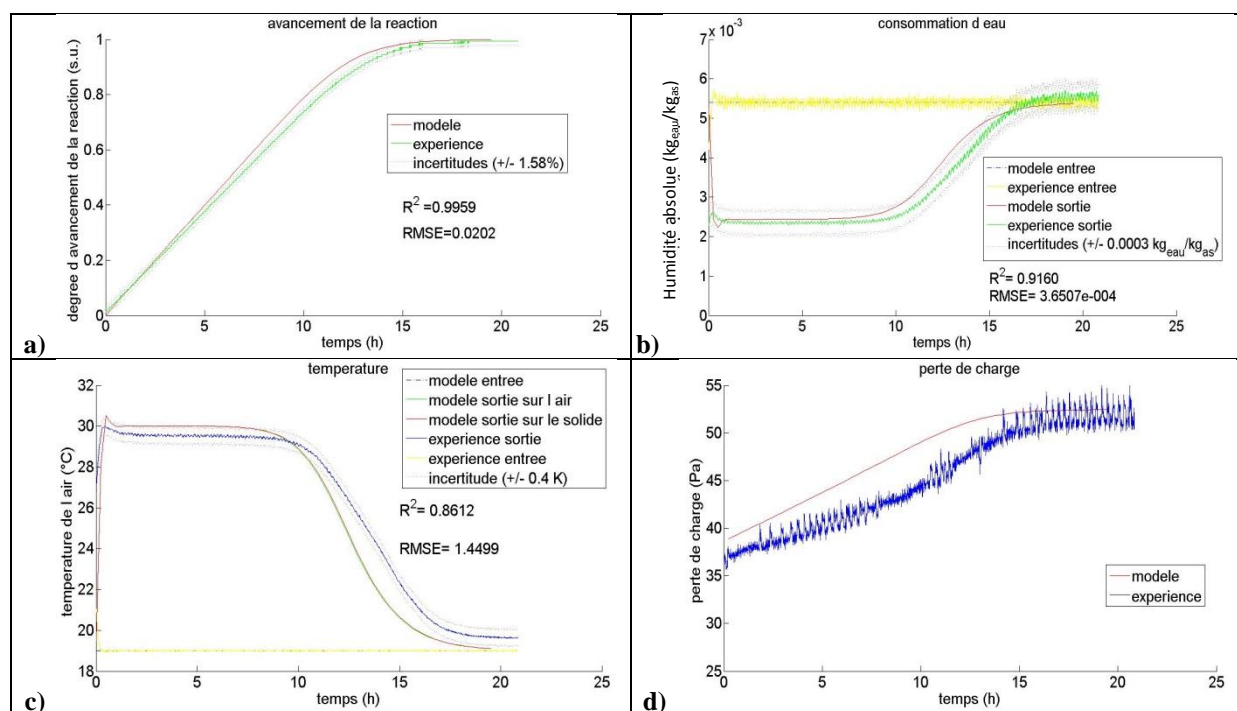
volume de sel durant la réaction. Des tests avec deux valeurs de la constante de réaction ont été effectués. Les deux valeurs étaient ($3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) et ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). La première de ces deux constantes de réactions fournit le meilleur résultat.

Le [Tableau 34] présente les paramètres finaux utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25.095 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	4,1 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	5,2 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	18,9°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,4 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	144,5 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	$3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 34 : Paramètres de simulation finaux utilisés pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1).

La [Figure 104] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.



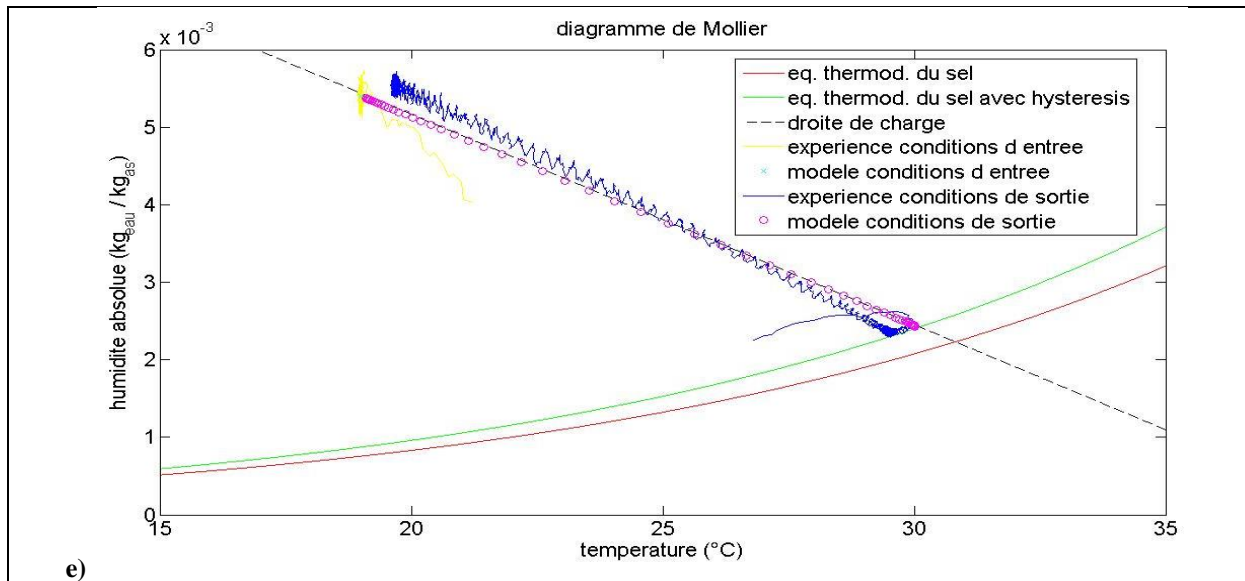


Figure 104 : Comparaison finale des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations de référence (cas numéro 1) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.

L'augmentation de la valeur de la constante cinétique conduit à une nette amélioration du résultat concernant la consommation de vapeur d'eau et la température : [Figure 104b] et [Figure 104c]. Néanmoins, le résultat numérique concernant les deux grandeurs évoquées précédemment décroche un peu plus tôt que sur le résultat expérimental. Mais ces valeurs de constante cinétique et de l'hystérésis permettent de beaucoup mieux tenir compte des dynamiques des phénomènes concernant la vapeur d'eau et la température tout en gardant une bonne correspondance du résultat concernant l'avancement de la réaction [Figure 104a].

Les erreurs qui persistent proviennent surtout de la différence entre la droite de charge expérimentale et numérique [Figure 104e] et peut-être également des pertes thermiques qui ne sont pas suffisamment bien évaluées ou de l'incertitude sur la mesure de l'enthalpie de réaction. Ces raisons ont été expliquées au chapitre 4 traitant de l'analyse des résultats expérimentaux.

Néanmoins, ces résultats sont satisfaisants et conduisent à la validation du modèle numérique pour le test intitulé « cas de référence ».

Il est important de noter que l'étude présentée précédemment a mis en évidence que l'hystérésis sur l'équilibre de réaction influence de façon significative le résultat numérique. Comme il a été noté au chapitre 4 (paragraphe 4.4.3.5), l'hystérésis manifeste probablement la présence des limitations diffusionnelles intra-granulaire. Nous pensons que de cette manière le modèle pourrait, en partie, tenir également compte des limitations en question.

De plus, il est important de noter que le résultat expérimental concernant la consommation de vapeur d'eau présente de légères oscillations (du bruit) à cause d'humidité absolue en entrée du réacteur. Ceci n'est pas le cas du modèle concernant la consigne en entrée du réacteur. Par conséquent le résultat du modèle

ne peut pas reproduire les oscillations en question. Pour cette raison la valeur du critère R^2 est moins bonne que pour l'avancement de réaction. Dans ce cas le RMSE est peut-être plus important que le R^2 . Surtout si la valeur de l'erreur type (RMSE) est inférieure à l'incertitude de mesure de la grandeur en question. Cette remarque concernant de légères oscillations est également valable dans une moindre mesure concernant le résultat sur la température.

5.3.2. Réaction de déshydratation (cas numéro 2)

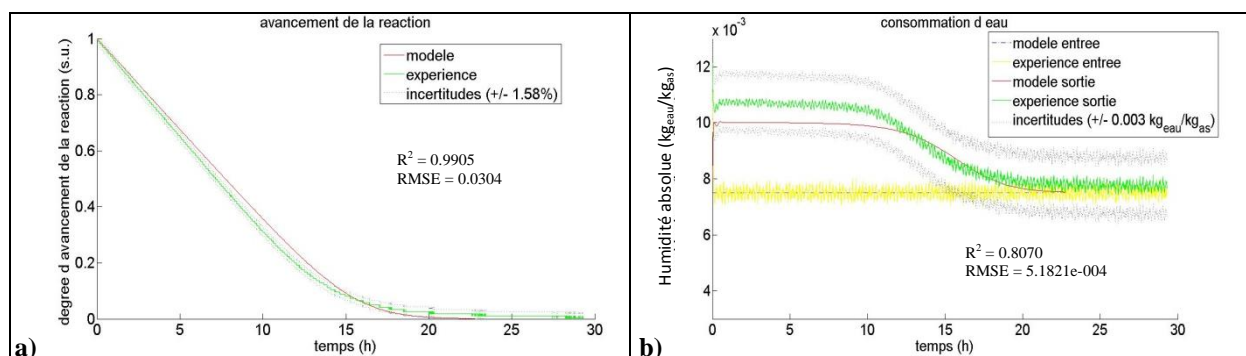
La méthodologie présentée précédemment a également été appliquée pour la validation du modèle pour la réaction de déshydratation par rapport au test de référence. Seul le résultat final de cette étude est présenté ici.

Le [Tableau 35] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,095 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	60,43°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	164,2 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 35 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des déshydratations de référence (cas numéro 2).

La [Figure 105] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.



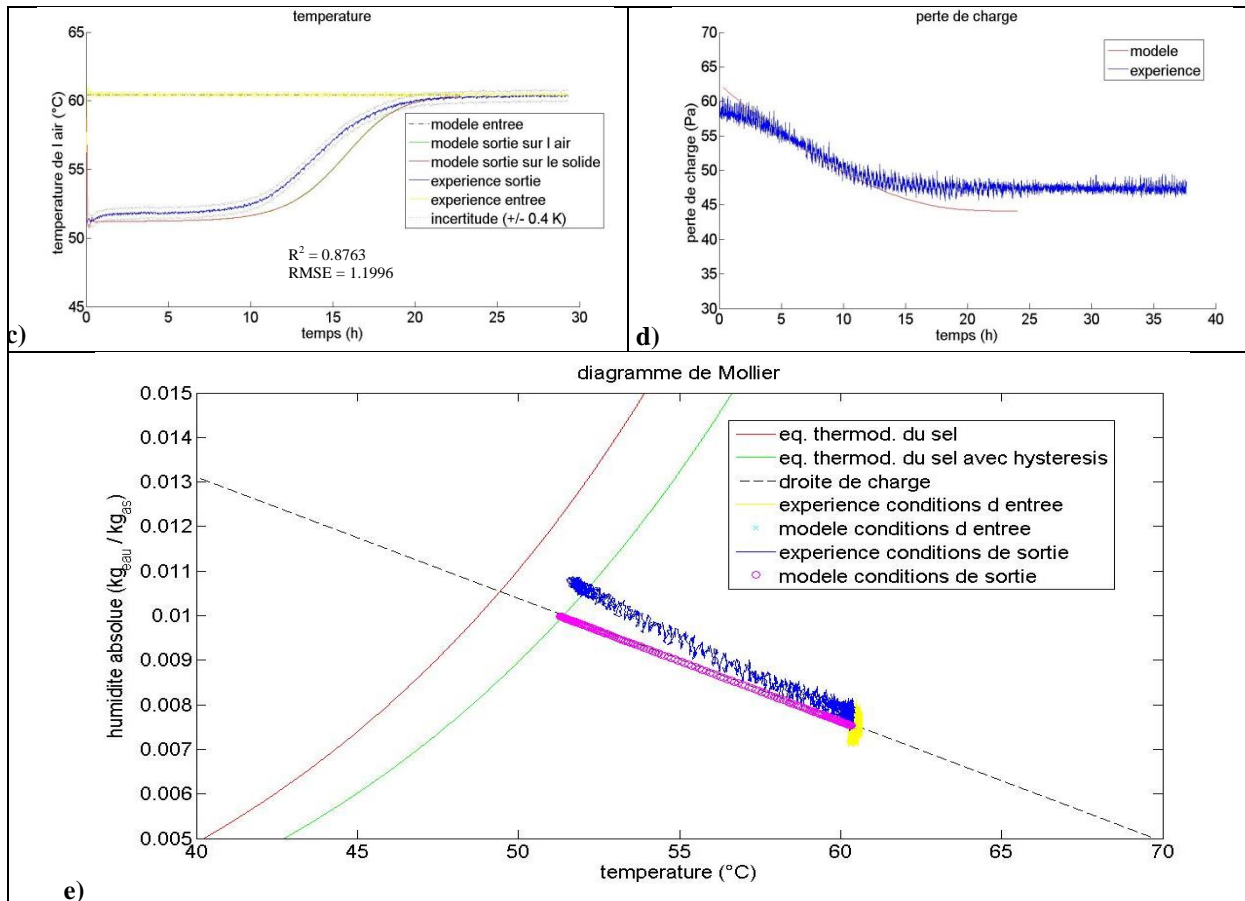


Figure 105 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des déshydratations de référence (cas numéro 2) : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.

Une très bonne correspondance entre le résultat expérimental et le résultat numérique est observée concernant l'avancement de la réaction [Figure 105a]. Pour cette raison R^2 tends vers 1. Néanmoins, vers la fin de la réaction, le résultat numérique décroche légèrement moins vite que le résultat expérimental. Concernant la consommation de vapeur, le résultat expérimental est assez bien représenté par le modèle aussi bien en ce qui concerne l'amplitude du résultat que la dynamique du phénomène [Figure 105b]. Le résultat numérique sur la température représente un peu moins bien l'amplitude du résultat par rapport au résultat expérimental, cependant la dynamique du phénomène semble être assez bien décrite [Figure 105c]. Pour ces raisons, il y a une bonne correspondance des résultats expérimentaux et numériques lorsqu'ils sont présentés sur le diagramme de Mollier [Figure 105e]. Enfin, l'évolution de la perte de charge à travers le réacteur durant la réaction est assez bien décrite par le modèle tant pour l'amplitude du résultat que pour la dynamique du phénomène. Il semble que l'hypothèse d'association des perméabilités en parallèle correspond bien au comportement du phénomène.

5.4. Validation du modèle pour différentes conditions opératoires

Le paragraphe suivant a comme objectif d'examiner si le modèle numérique peut également être validé pour des conditions opératoires différentes des conditions de référence. Ceci permettra aussi de mettre en évidence l'influence de certains paramètres opératoires sur le résultat et le comportement du modèle numérique. Les paramètres considérés sont : le débit d'air, les conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire mais aussi en régime dynamique et la quantité de réactif.

La validation est effectuée comme au paragraphe précédent. Néanmoins, pour rendre la lecture du chapitre le plus fluide possible, seulement certains graphiques parmi les cinq qui seraient utiles sont présentés. Ces courbes permettent de mettre en évidence la validation du modèle pour les cas en question ainsi que l'influence des paramètres étudiés.

5.4.1. La validation du modèle pour un débit d'air différent

L'influence du débit d'air en entrée du réacteur est examinée au paragraphe suivant. La validation du modèle concernant l'influence de ce paramètre est opérée pour un test effectué avec les mêmes conditions opératoires de température et d'humidité absolue que pour le cas de référence mais avec un débit d'air différent. La valeur de la constante cinétique utilisée est la même que précédemment.

5.4.1.1. Le cas de la réaction d'hydratation (cas numéro 3)

Le [Tableau 36] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5,15 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	6,1 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	18,9°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	240,4 m³/h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	3·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 36 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des hydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 3).

La [Figure 106] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

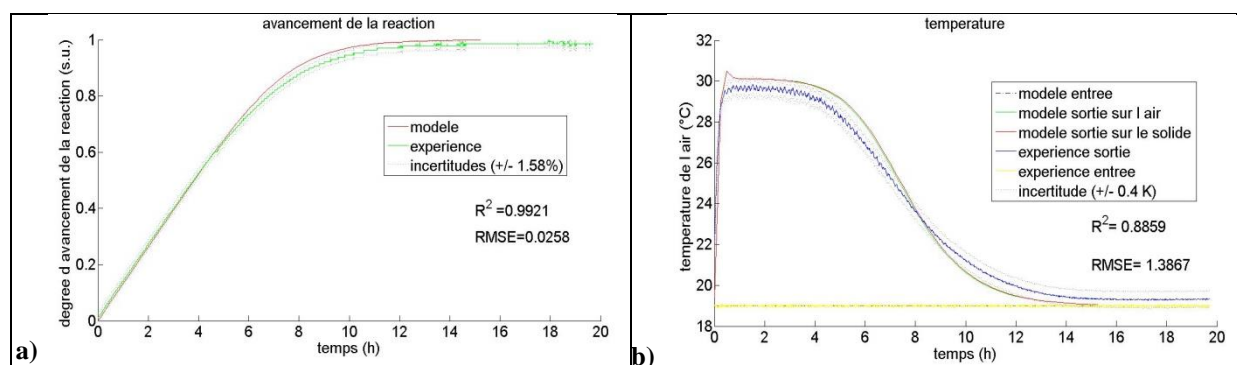


Figure 106 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des hydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 3) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

La confrontation des résultats expérimentaux et numériques montre une très bonne correspondance entre les résultats [Figure 106a] et [Figure 106b]. Le modèle semble décrire avec précision les amplitudes des résultats et les dynamiques des phénomènes mis en jeu pour différents débits d'air. La condition nécessaire à cela est le respect de la condition imposée par la corrélation de Wakao concernant le nombre de Reynolds.

5.4.1.2. Le cas de la réaction de déshydratation (cas numéro 4)

Le [Tableau 37] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,095 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	61,56°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	229,1 m³/h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 37 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation des déshydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 4).

La Figure 107] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

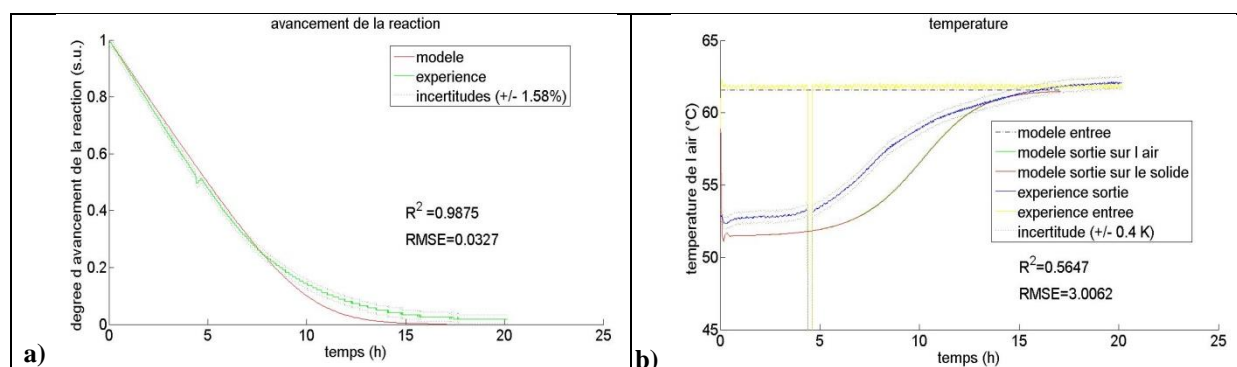


Figure 107 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation des déshydratations pour un débit d'air différent (cas numéro 4) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

Le modèle décrit relativement bien le comportement du résultat numérique en ce qui concerne l'avancement de la réaction [Figure 107a]. Néanmoins, le calage du modèle par rapport à l'expérience est moins bon que sur le cas de référence [Figure 105a]. L'évolution du résultat numérique au cours du temps est un peu plus lente que l'évolution du résultat expérimental. L'amplitude et la dynamique de l'évolution de la température sont moins bien décrites [Figure 107b].

5.4.2. La validation du modèle pour d'autres conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire

La validation du modèle pour des conditions opératoires différentes de température et d'humidité absolue en régime stationnaire par rapport au cas de référence est présentée ici. Le choix des conditions permet également d'examiner l'influence de la température et de l'humidité absolue, aussi bien séparément que combinées, sur le résultat du modèle numérique. Les conditions opératoires choisies forment des polygones irréguliers [Figure 108]. Nous pensons que la validation du modèle à l'intérieur et sur les extrémités de chaque domaine conduit à la conclusion que le modèle est capable de décrire les phénomènes pour toutes les conditions opératoires à l'intérieur du polygone en question. Pour cette raison onze tests de validation du modèle ont été effectués. Cette manière de procéder est indispensable pour démontrer la robustesse du modèle pour une gamme de conditions opératoires larges.

Le [Tableau 38] présente les conditions opératoires de température et d'humidité absolue pour lesquelles cette validation est opérée.

Numérotation des cas	Température (°C)	Humidité absolue (g _{eau} /kg _{as})	Réaction
5	24,8	5,5	Hydratation
6	19,0	2	Hydratation
7	30,1	5,5	Hydratation
8	5,0	2	Hydratation
9	19,2	9,1	Hydratation
10	75,3	7,5	Déshydratation
11	64,2	7,5	Déshydratation

Chapitre 5

Numérotation des cas	Température (°C)	Humidité absolue ($\text{g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$)	Réaction
12	64,3	2,1	Déshydratation
13	75,3	18	Déshydratation
14	66,2	18	Déshydratation
15	53,1	7,5	Déshydratation

Tableau 38 : Autres conditions opératoires de température et d'humidité absolue en régime stationnaire.

Ces conditions opératoires correspondent à des conditions représentatives pour un stockage thermochimique inter-saisonnier. La [Figure 108] présente les conditions opératoires sur le diagramme de Mollier où l'équilibre du sel et la courbe de solution saturée sont également représentés.

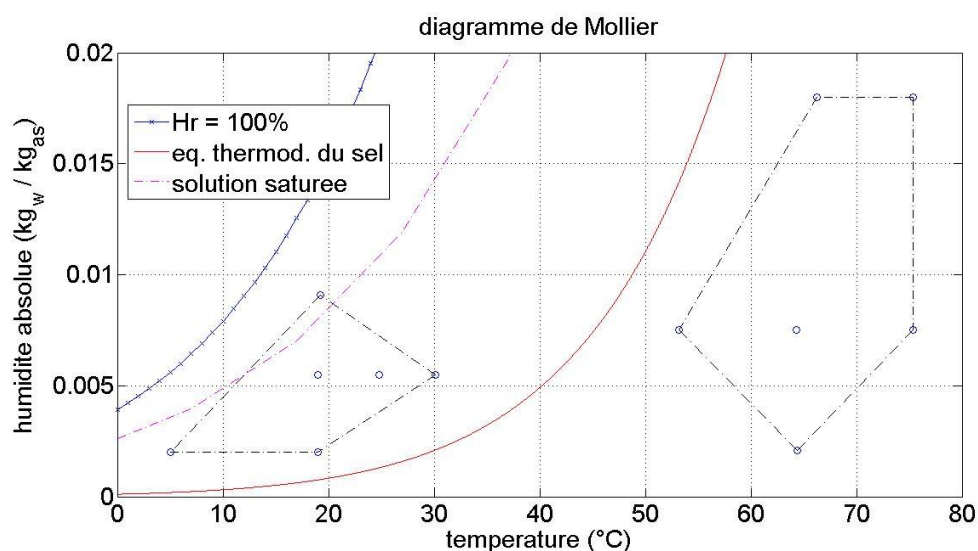


Figure 108 : Différentes conditions opératoires de température et d'humidité absolue pour la validation du modèle sur le diagramme de Mollier.

Comme la constante cinétique dépend des conditions opératoires en entrée du réacteur, cette étude permettra également de tirer des conclusions sur l'influence de l'humidité absolue et de la température sur la valeur de cette constante.

5.4.2.1. Le cas des hydratations (cas numéro 5 à 9)

Cas numéro 5

Le [Tableau 39] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr_2 (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5,0 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	3,2 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	24,8°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,5 $\text{g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$
Débit d'air en sortie du réacteur	244,2 m^3/h

Chapitre 5

Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	$3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 39 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 5 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

L'influence de la température, à humidité absolue constante par rapport au cas de référence, sur les performances du modèle est mise en évidence avec ce test. La [Figure 109] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

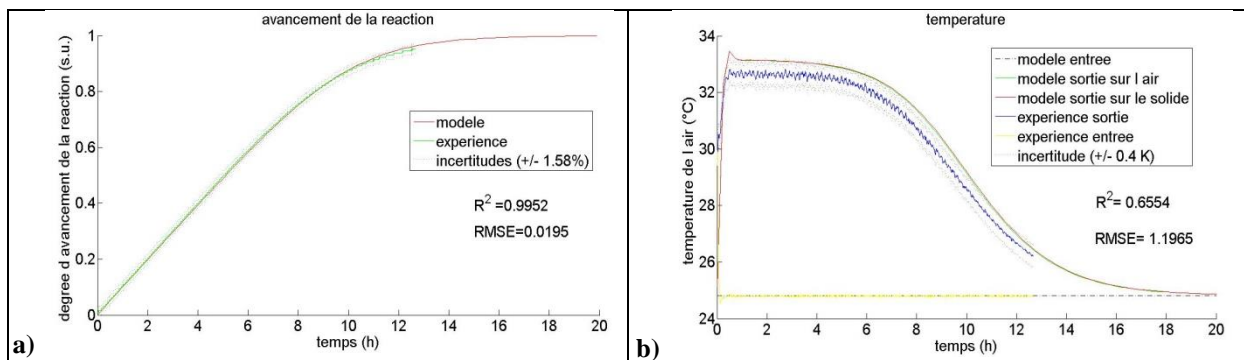


Figure 109 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 5 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

Le test expérimental en question n'a pas été complètement effectué. Il s'est arrêté environ à $X=0,95$. La comparaison du modèle avec cette partie du résultat expérimental montre une correspondance très satisfaisante entre les deux. Le modèle décrit l'amplitude des résultats et les dynamiques des phénomènes [Figure 109a] et [Figure 109b].

Cas numéro 6

Le [Tableau 40] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	6 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	19,0°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	2 g_{eau}/kg_{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	238.8 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	$0,66 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Chapitre 5

Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 40 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 6 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 110] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

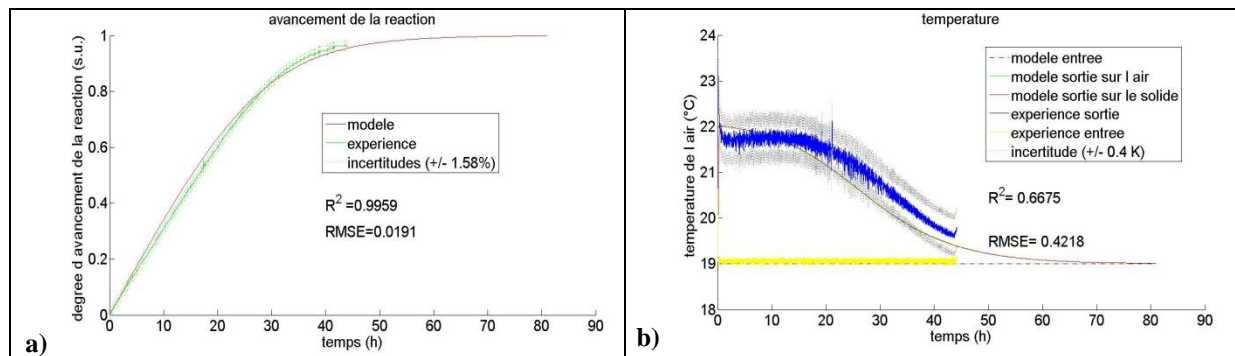


Figure 110 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 6 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge.

La [Figure 110a] montre que la comparaison des résultats expérimentaux et numériques concernant l'avancement de la réaction est satisfaisante. Le résultat numérique concernant la température suit la dynamique du résultat expérimental [Figure 110b].

Cas numéro 7

Le [Tableau 41] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5,5 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4,4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	30,1°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	246,2 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	175,6 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	4·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 41 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 7 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 111] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour cette simulation.

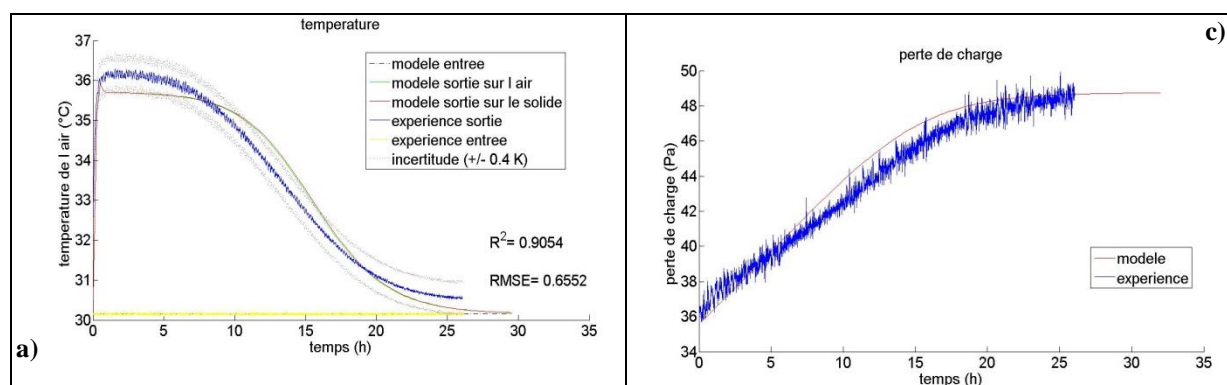


Figure 111 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 7 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) température de l'air et du solide ; b) perte de charge.

Les résultats du modèle pour ce cas sont en accord avec les résultats expérimentaux [Figure 111a] et [Figure 111b]. Le modèle représente bien l'ensemble des phénomènes, c'est-à-dire les dynamiques des phénomènes et l'amplitude des résultats. L'amplitude du résultat concernant la température est un peu sous-évaluée [Figure 111b].

De plus, le résultat du modèle est très satisfaisant concernant le calcul de la perte de charge [Figure 111b]. Le résultat semble assez bien correspondre à la dynamique du phénomène expérimental. La façon de prendre en compte l'évolution du volume et de la perméabilité durant la réaction correspond bien au résultat expérimental.

Cas numéro 8

Le [Tableau 42] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	6,6 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4,7 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	5°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	cf. [Figure 112b]
Débit d'air en sortie du réacteur	227,4 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	1,05·10 ⁻⁶ s ⁻¹
Pas de temps numérique	30 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 42 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 9 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 112] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour cette simulation. Lors de l'essai, l'humidité absolue en entrée du réacteur n'était pas stable. Ce paramètre est pris en compte pour cette simulation [Figure 112b].

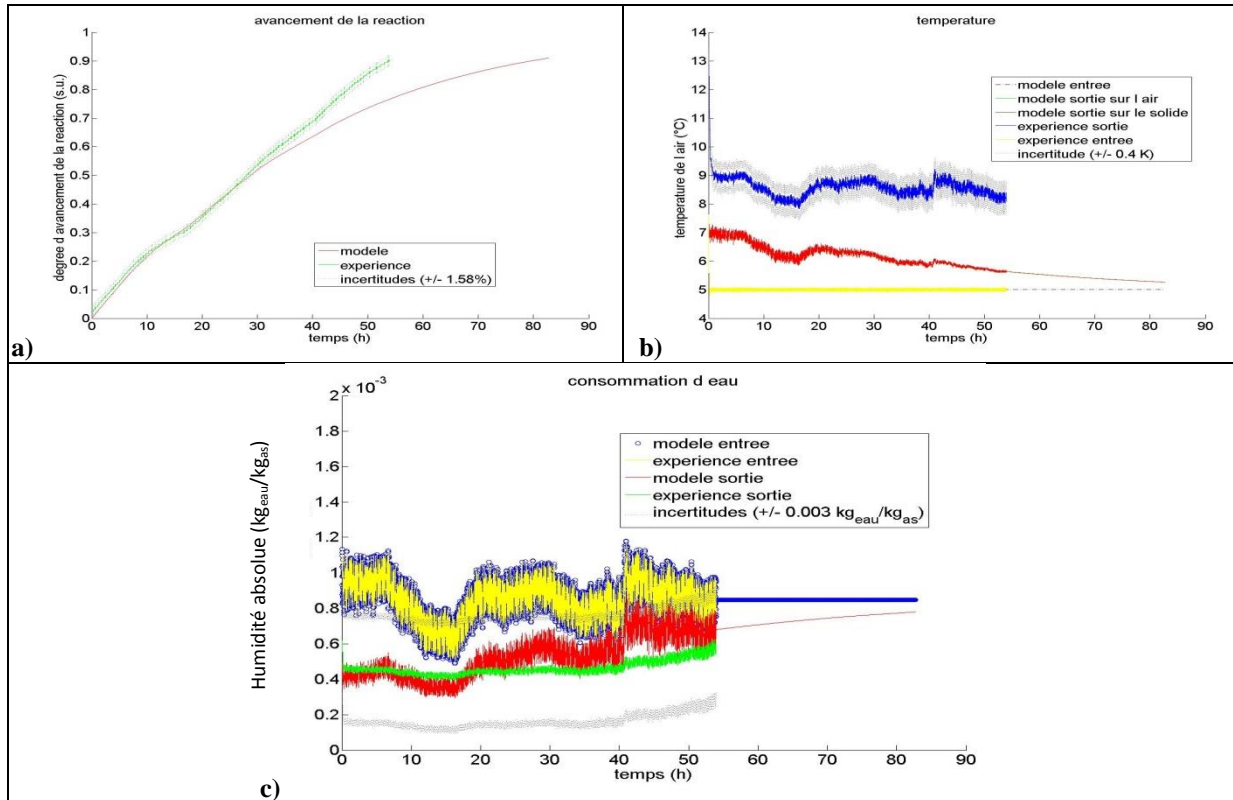


Figure 112 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 9 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) consommation de vapeur d'eau.

Cet essai expérimental est incomplet mais la confrontation des résultats expérimentaux et numériques est cependant intéressante. Concernant l'avancement de la réaction, le résultat expérimental est très bien décrit par le modèle numérique jusqu'à un avancement de réaction égal environ à 0.55 (30 heures de fonctionnement) [Figure 112a]. Cependant, sur la même durée de comparaison, le résultat numérique concernant la température ne correspond pas à l'amplitude du résultat expérimental, or la dynamique du phénomène semble assez bien pouvoir décrire la dynamique du résultat expérimental [Figure 112c]. Ceci peut s'expliquer par les pertes thermiques. C'est-à-dire que, contrairement à tous les autres cas, cette fois-ci l'air à la sortie du réacteur est chauffé par la cellule de test qui est à 19°C. Concernant l'humidité absolue [Figure 112b], la confrontation des résultats expérimentaux et numériques est difficile parce que le résultat et la consigne en entrée du réacteur sont très proches et dans la marge de l'incertitude de mesure.

Au-delà d'un avancement de réaction de 0,55 le modèle ne décrit pas bien les différents résultats expérimentaux. L'évolution temporelle des résultats du modèle est ralentie alors que le résultat expérimental conserve une vitesse quasi inchangée.

D'une manière générale, nous pensons que le problème majeur concernant la validation de cet essai était la valeur de la constante cinétique. La valeur de cette constante semble dépendre des conditions opératoires de température et d'humidité en entrée du réacteur.

Chapitre 5

Cet essai ressemble en réalité à un essai en régime dynamique. La validation du modèle pour un tel essai est effectuée au paragraphe (5.4.3) de ce chapitre.

Cas numéro 9 - Conditions de mise en solution

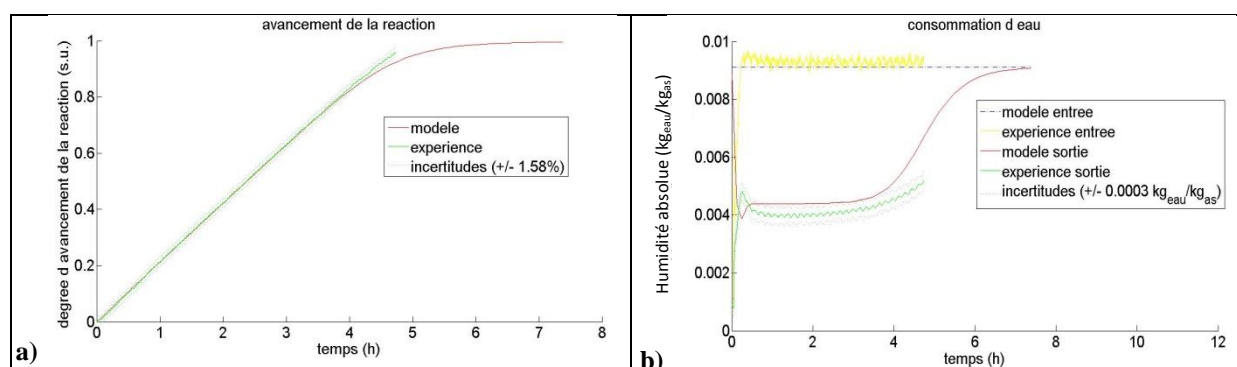
Le [Tableau 43] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	4,4 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	5,1 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	19,2°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	9,1 g_{eau}/kg_{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	242,4 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	9·10⁻⁵ s⁻¹
Pas de temps numérique	900 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 43 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 8 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La particularité de cet essai est que les conditions opératoires en entrée du réacteur se trouvent dans la zone de mise en solution du sel. Pour cette raison, l'ensemble des graphiques permettant de valider le modèle sont présentés. L'éventuelle existence des phénomènes de transfert supplémentaires due à cette particularité n'a pas été étudiée. Pour cette raison la valeur de la constante cinétique a été augmentée par rapport aux autres cas.

La [Figure 113] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.



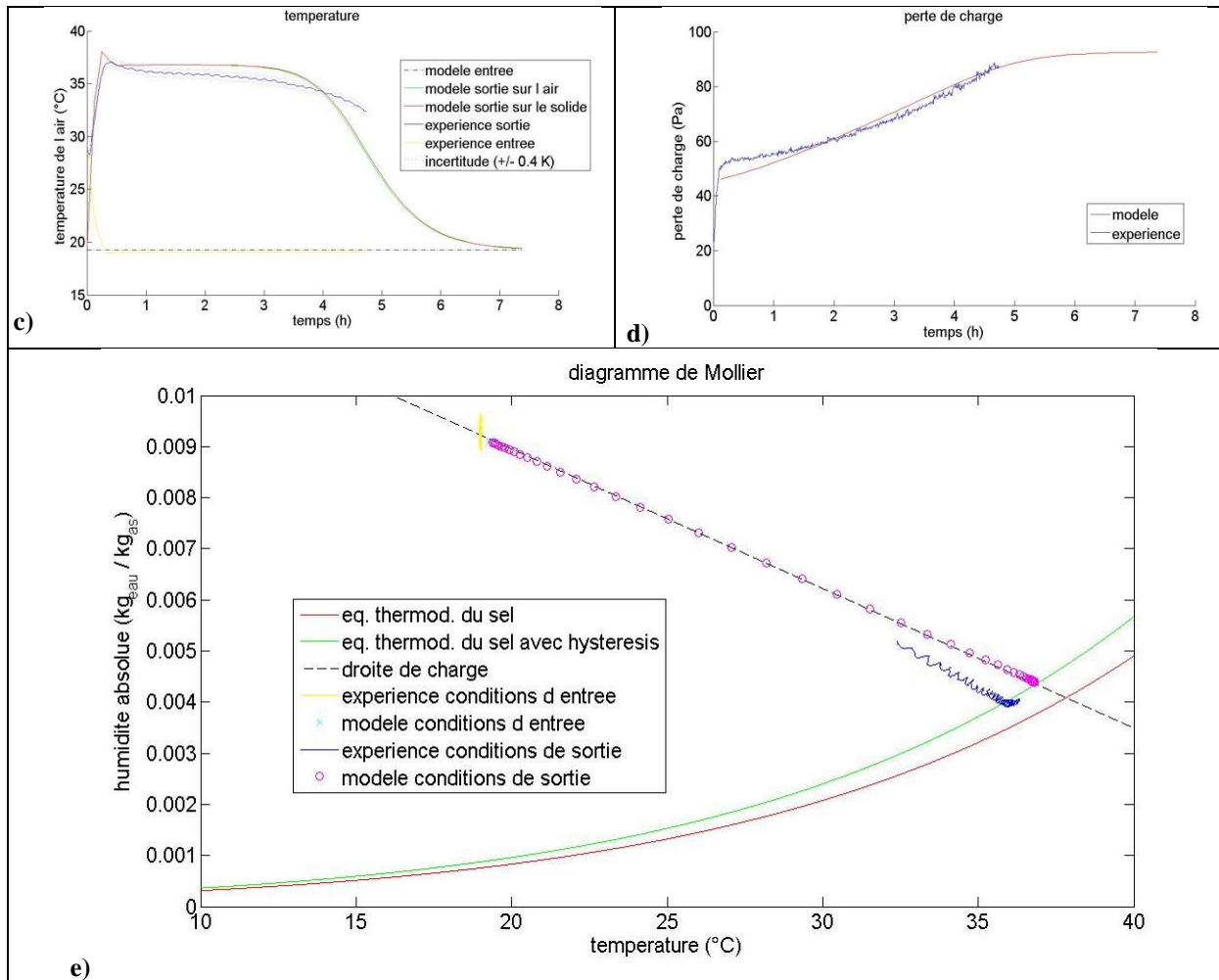


Figure 113 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 8 de l'hydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide ; d) perte de charge ; e) représentation sur le diagramme de Mollier.

La comparaison du résultat expérimental avec le résultat numérique concernant l'avancement de la réaction [Figure 113a] est assez bon. La réaction a été arrêtée avant d'arriver à une hydratation complète afin d'éviter des problèmes de saturation (cf. paragraphe 4.4.3.8). De plus, le modèle semble pouvoir décrire relativement bien le résultat concernant la consommation de vapeur d'eau et la température [Figure 113b], [Figure 113c] et [Figure 113e]. Le résultat du modèle décroche un peu plus tôt que le résultat expérimental à cause de l'apparition d'une limitation qui apparaît vers la fin de la réaction. Cette limitation n'est pas observée expérimentalement, la raison supposée est que le test a lieu dans la zone de mise en solution du solide. Concernant la modélisation de la perte de charge, le modèle semble reproduire en partie le résultat expérimental.

5.4.2.2. Le cas des déshydratations (cas numéro 10 à 15)

Cas numéro 10

Le [Tableau 44] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	5 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	75,4°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	271,2 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 44 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 10 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 114] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

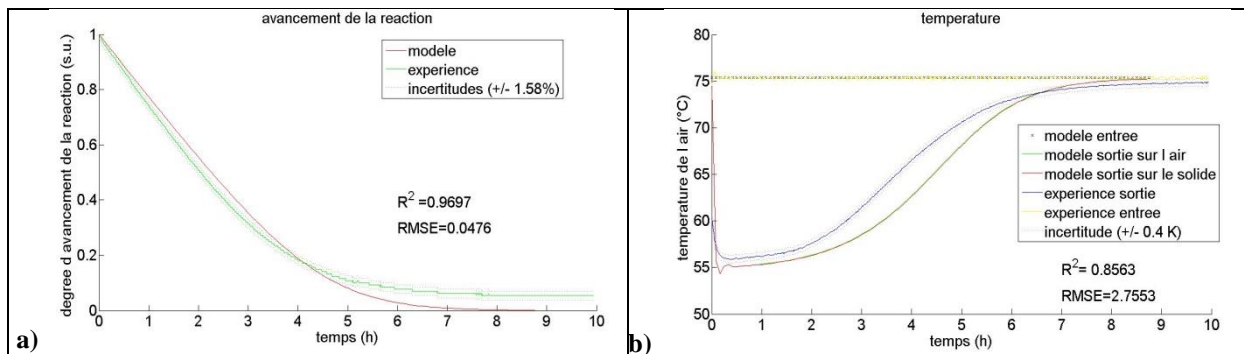


Figure 114 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 10 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

La [Figure 114a] illustre que le résultat expérimental concernant l'avancement de la réaction est relativement bien décrit par le modèle même si le résultat numérique est un peu plus lent que le résultat expérimental. Le résultat numérique sur la température représente relativement bien la dynamique du résultat expérimental même si le résultat numérique est plus lent que l'expérimental [Figure 114b].

Cas numéro 11

Le [Tableau 45] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	6,1 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	5,3 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	64,2°C

Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	263,4 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 45 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 11 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 115] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

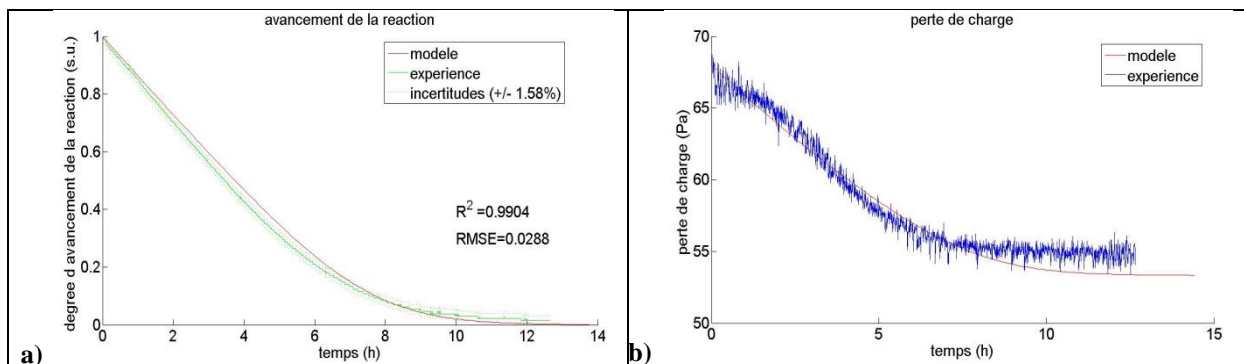


Figure 115 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 11 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) perte de charge.

Le résultat expérimental concernant l'avancement de la réaction est très bien représenté par le modèle numérique [Figure 115a]. La [Figure 115b] illustre que la perte de charge à travers le réacteur durant la réaction est également très bien représenté par le modèle. Il semble que le choix d'association des perméabilités correspond très bien au déroulement du phénomène lors du test en question.

Cas numéro 12

Le [Tableau 46] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	4,8 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4,7 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	64,3°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	2,1 g_{eau}/kg_{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	259,5 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹

Chapitre 5

Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 46 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 12 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 116] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

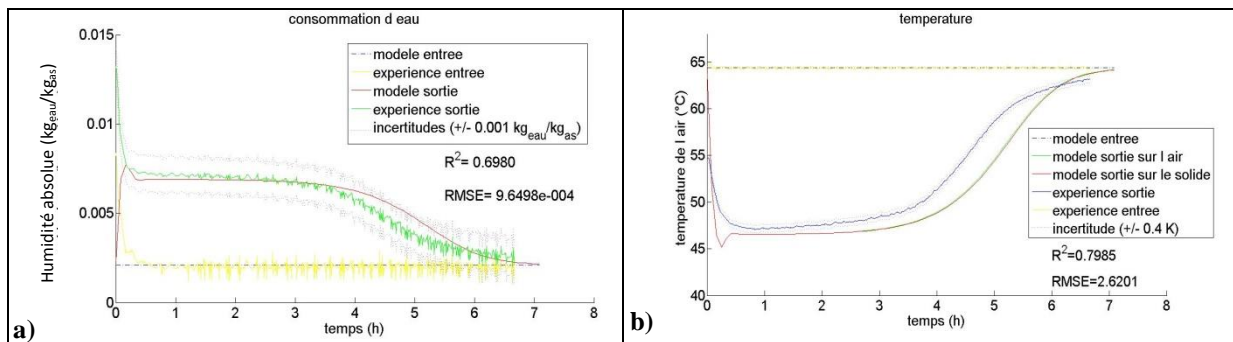


Figure 116 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 12 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) l'humidité absolue ; b) la température de l'air et du solide.

Les [Figure 116a] et [Figure 116b] montrent que le modèle correspond bien à l'amplitude du résultat expérimental et relativement bien à la dynamique des phénomènes bien que la vitesse d'évolution des résultats du modèle soit un peu plus lente que le résultat expérimental.

Cas numéro 13

Le [Tableau 47] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr_2 (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	6,6 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	5,1 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	75,3°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	18 $\text{g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$
Débit d'air en sortie du réacteur	272,8 m^3/h
Enthalpie de réaction du sel	67400 $\text{J}/\text{mol}_{\text{eau}}$
Entropie de réaction du sel	175 $\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}_{\text{eau}}$
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 $\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}_{\text{eau}}$
Constante cinétique de réaction	$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 47 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 13 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 117] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour cette simulation.

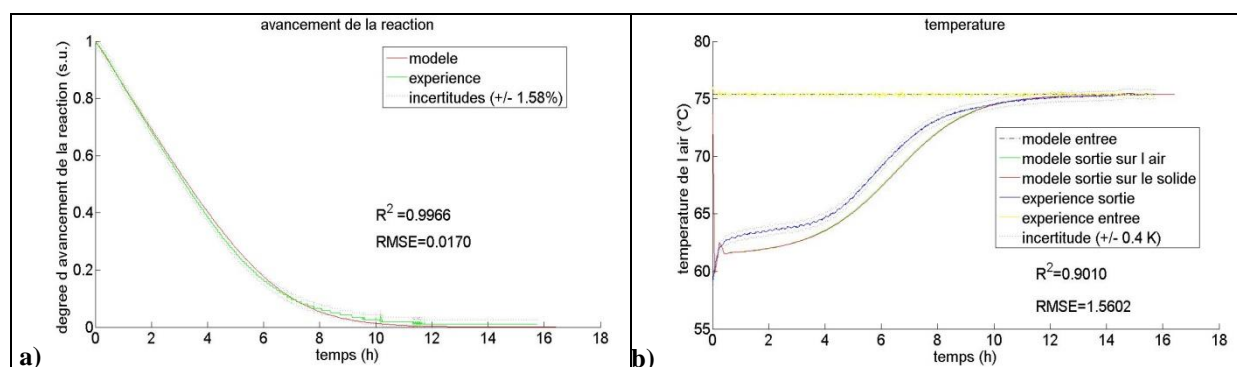


Figure 117 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 13 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; b) température de l'air et du solide.

Cette fois-ci une correspondance presque parfaite est observée entre le résultat expérimental et le résultat numérique concernant l'avancement de la réaction [Figure 117a]. La comparaison des résultats expérimentaux et numériques en ce qui concerne la température est également très bonne [Figure 117b]. L'amplitude du résultat expérimental et la dynamique des phénomènes sont très bien prises en compte par la simulation. La petite différence entre le résultat expérimental et numérique sur la température s'explique par la petite différence sur la position de l'hystérésis observée expérimentalement pour cet essai [Figure 117c].

Cas numéro 14

Le [Tableau 48] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	3,4 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	3,2 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	66,2°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	18 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	279,2 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	8·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 48 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 14 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 118] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour cette simulation.

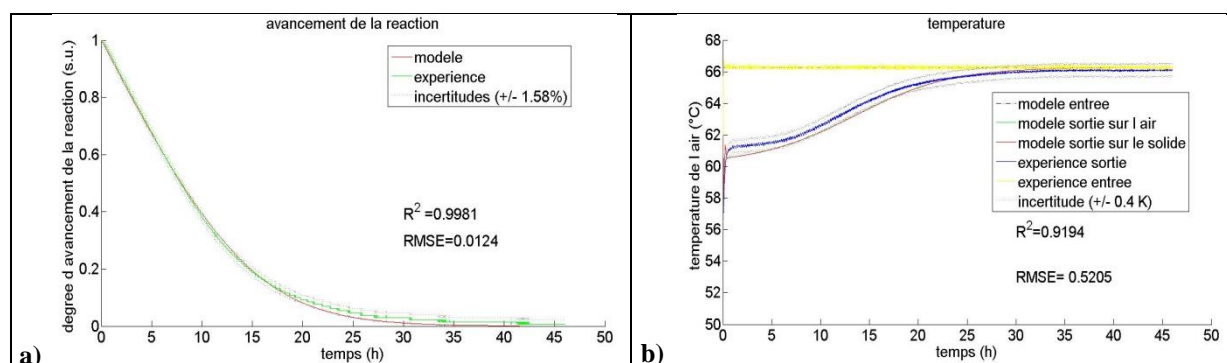


Figure 118 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 14 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

La [Figure 118a] illustre une très bonne correspondance entre le résultat numérique et le résultat expérimental concernant l'avancement de la réaction. Concernant la température, l'amplitude du résultat expérimental est très bien décrite par le modèle [Figure 118b]. Néanmoins, la dynamique du résultat concernant cette grandeur correspond un peu moins bien, notamment parce que le modèle est un peu plus lent que le phénomène observé expérimentalement.

Cas numéro 15

Le [Tableau 49] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,2 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	6 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	4,4 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	53,1°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	259,1 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,7 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	3·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 49 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation du cas numéro 15 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire.

La [Figure 119] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

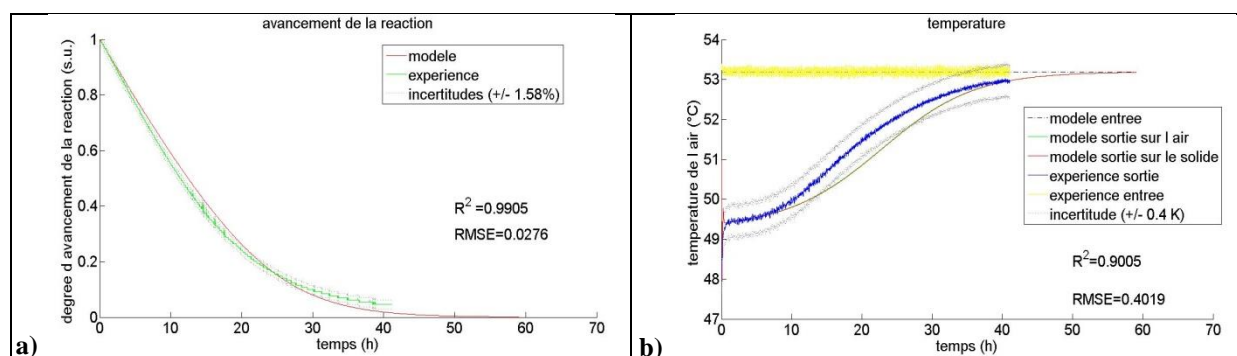


Figure 119 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la validation du cas numéro 15 de la déshydratation effectuée pour d'autres conditions opératoires en régime stationnaire : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide.

La [Figure 119a] illustre une bonne correspondance entre le résultat numérique et expérimental concernant l'avancement de la réaction. Le résultat numérique concernant la température décrit très bien l'évolution de la température en sortie du réacteur [Figure 119b].

5.4.3. La validation du modèle en régime dynamique

La validation du modèle pour différentes conditions opératoires et en régime stationnaire a été effectuée au paragraphe précédent. Mais la validation du modèle en régime dynamique est importante pour des applications proches de la réalité.

Les essais expérimentaux s'effectuent avec un pas de temps numérique égal au pas de temps d'enregistrement des données expérimentales pour pouvoir modéliser de la meilleure manière possible les phénomènes.

5.4.3.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 16)

Le [Tableau 50] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	18,9°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	cf. [Figure 120b]
Débit d'air en sortie du réacteur	239,9 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	3·10 ⁻⁵ s ⁻¹
Pas de temps numérique	30 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60

Tableau 50 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de l'hydratation effectuée en régime dynamique (cas numéro 16).

La [Figure 120] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question.

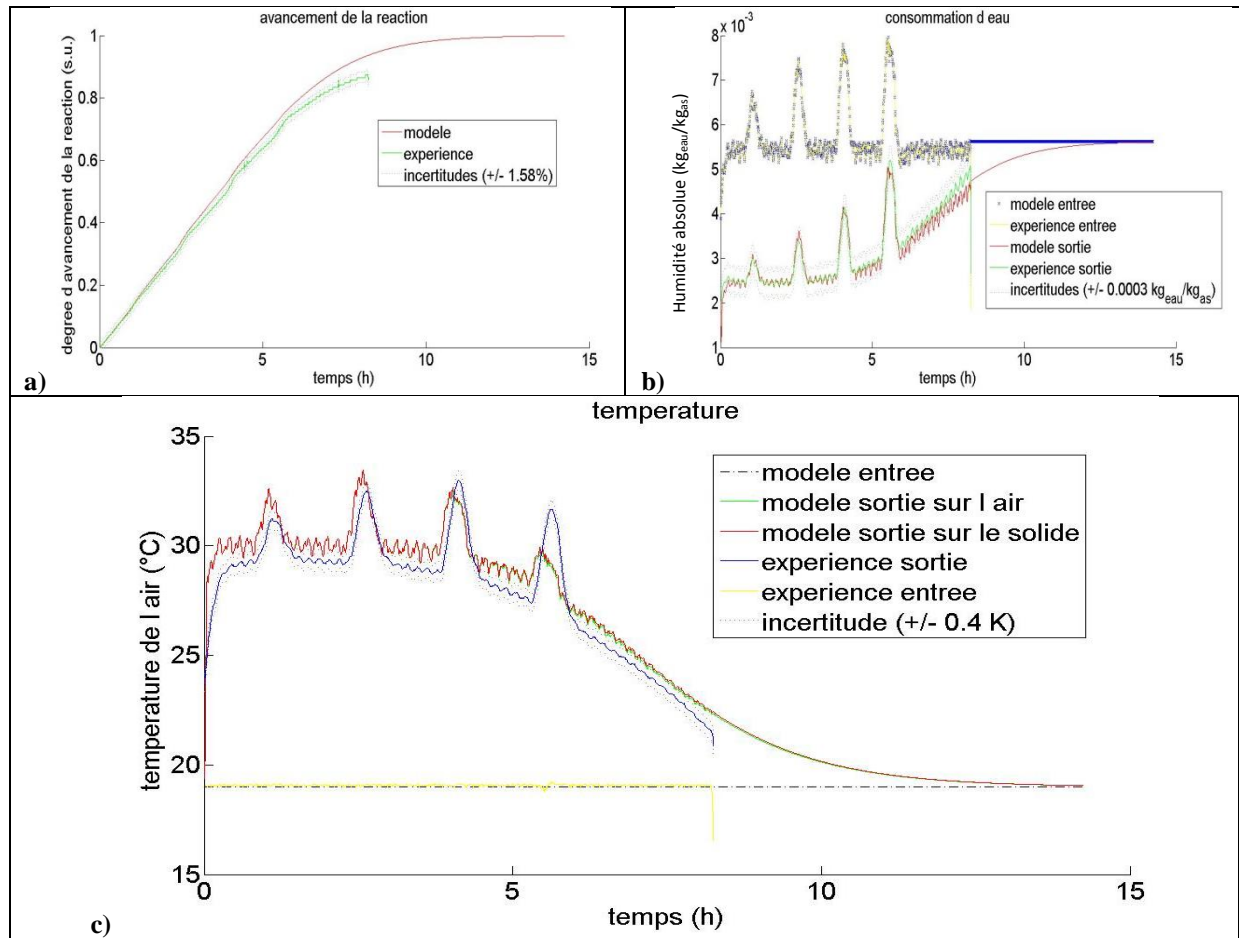


Figure 120 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de l'hydratation effectuée en régime dynamique : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide (cas numéro 16).

Cette hydratation a eu lieu à une température d'entrée au niveau du réacteur constante (courbe noire de la [Figure 120c]) et avec une humidité absolue variable (courbe bleu de la [Figure 120b]). Ces conditions sont représentatives d'un fonctionnement réel où l'air vicié extrait de l'habitation serait envoyé directement dans le réacteur. La température intérieure est régulée donc constante alors que l'humidité varie selon l'activité dans la maison (cuisson et douches) et l'humidité extérieure.

L'humidité absolue en entrée du réacteur passe par quatre pics d'amplitude croissante à chaque fois. Quand une augmentation d'humidité absolue en entrée du réacteur est enregistrée, la pente de l'avancement de la réaction expérimental augmente également [Figure 120a]. Le modèle numérique arrive très bien à suivre l'évolution globale de l'avancement de réaction et aussi les modifications de la pente provoquées par l'augmentation de la consigne d'humidité absolue. Ceci indique que le choix de la constante cinétique est bien adapté. Néanmoins, lors de la quatrième et dernière évolution d'humidité absolue (au-delà de la solution saturée), le résultat numérique est moins bien suivi par le modèle. Dans cette phase le modèle est plus lent que l'expérience. Ceci est dû à une valeur de constante cinétique légèrement

Chapitre 5

sous-évaluée uniquement pour cette condition d'entrée au niveau du réacteur. Cette remarque met une fois de plus en évidence le fait que la constante cinétique dépend des conditions opératoires de température et d'humidité en entrée du réacteur. De la même manière peut aussi être expliqué le résultat concernant la température. En général, les [Figure 120a-c] montrent que le modèle arrive à reproduire assez bien les dynamiques des phénomènes.

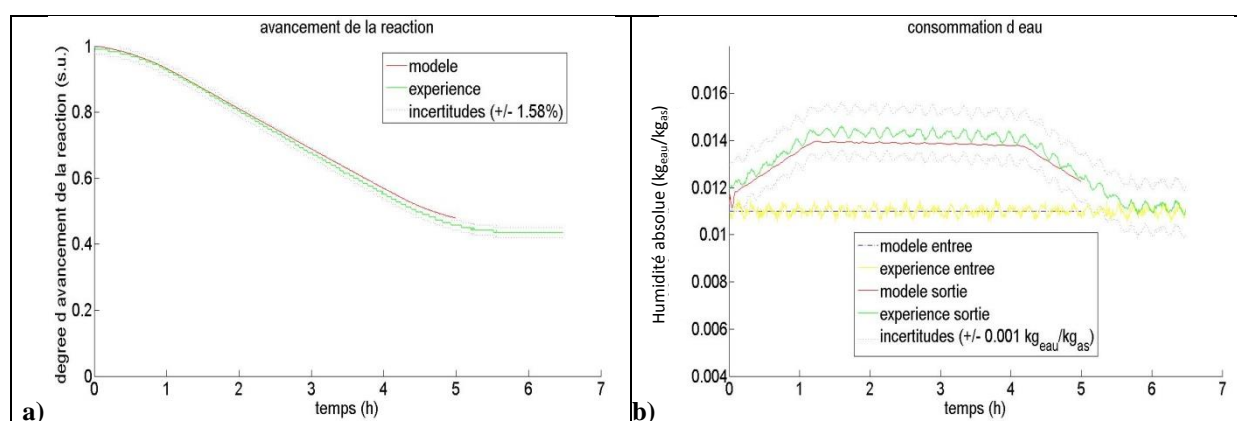
5.4.3.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 17)

Le [Tableau 51] présente les paramètres utilisés pour la simulation en question.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	25,1 kg
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	cf. [Figure 121c]
Humidité absolue en entrée du réacteur	11 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	261,6 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	1·10 ⁻⁴ s ⁻¹
Pas de temps numérique	30 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	60

Tableau 51 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de la déshydratation effectuée en régime dynamique (cas numéro 17).

La [Figure 121] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation cette question.



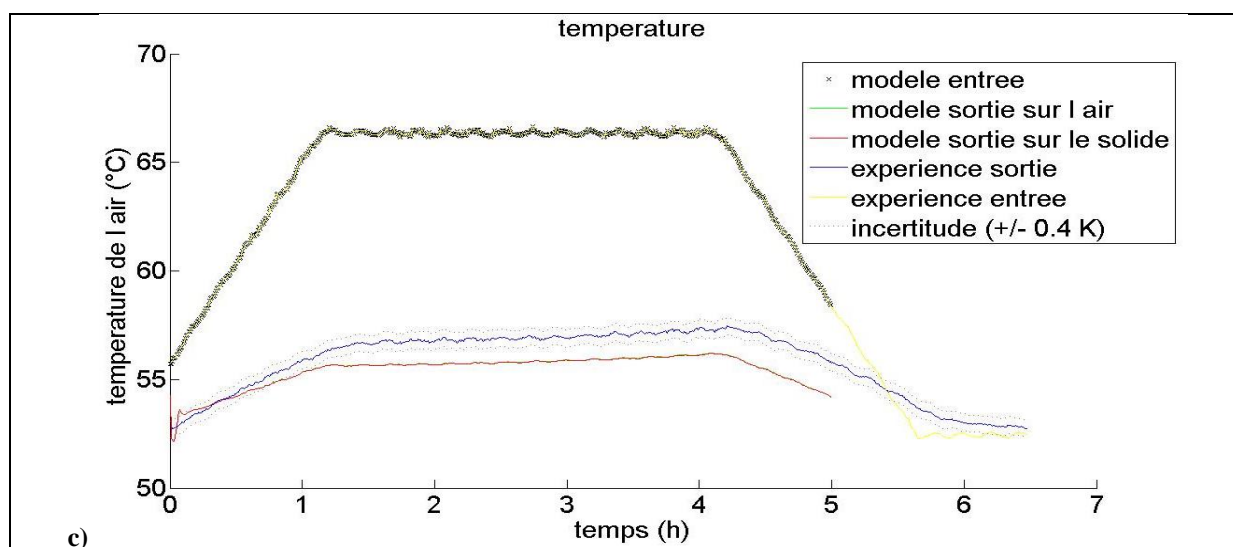


Figure 121 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de la déshydratation effectuée en régime dynamique : a) avancement de la réaction ; b) consommation de vapeur d'eau ; c) température de l'air et du solide (cas numéro 17).

Cette déshydratation a lieu avec une humidité absolue constante en entrée du réacteur et avec une température de l'air qui suit une consigne indiquée sur la [Figure 121c]. Ce cas correspondrait bien à une déshydratation réalisée à l'aide de capteurs solaires plans. La température augmente en début de journée, elle est maintenue à une valeur optimale par régulation puis la température diminue avec l'ensoleillement en fin de journée.

La [Figure 121a] montre que le résultat expérimental concernant l'avancement de la réaction est décrit de manière quasi parfaite par le modèle. L'avancement de la réaction enregistré expérimentalement se stabilise à 0,435. Ceci est également le cas du modèle à 0,45. Concernant la consommation de vapeur d'eau, la [Figure 121b] montre que le résultat expérimental est très bien décrit par le modèle en ce qui concerne l'amplitude du résultat et la dynamique du phénomène. Ceci est aussi valable pour la température [Figure 121c].

5.4.4. La validation du modèle pour une quantité de réactif plus importante

Ce paragraphe porte sur la validation du modèle pour une quantité de réactif plus importante. Il s'agit des essais effectués sur environ 100 kg de bromure de strontium hydraté.

5.4.4.1. Le cas d'une réaction d'hydratation (cas numéro 18)

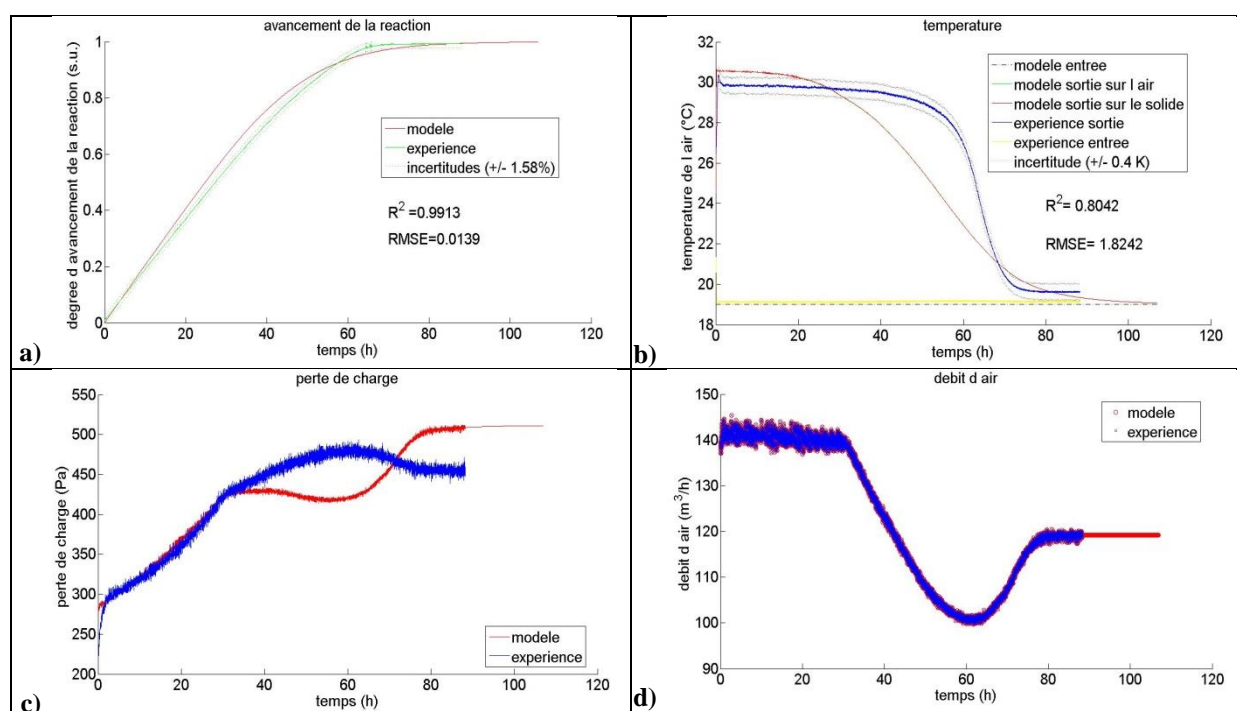
Le [Tableau 52] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	99,920 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	15,1 cm

Épaisseur du lit sous forme déshydraté	13,8 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	19,0°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	5,6 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	cf. [Figure 122d]
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	176,2 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	$3,75 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
Pas de temps numérique	30 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	200
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 52 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de l'hydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 18).

La [Figure 122] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la simulation en question. Lors de ce test, l'augmentation de la perte de charge était si importante que le ventilateur du montage expérimental ne pouvait pas répondre à la commande. C'est pour cette raison que le débit a l'allure présentée en [Figure 122f]. De plus, le choix de 200 discrétisations dans l'espace est effectué. Ce choix n'a pas été pris suite à une étude de sensibilité (comme cela a été le cas pour les essais précédent) mais par homothétie.



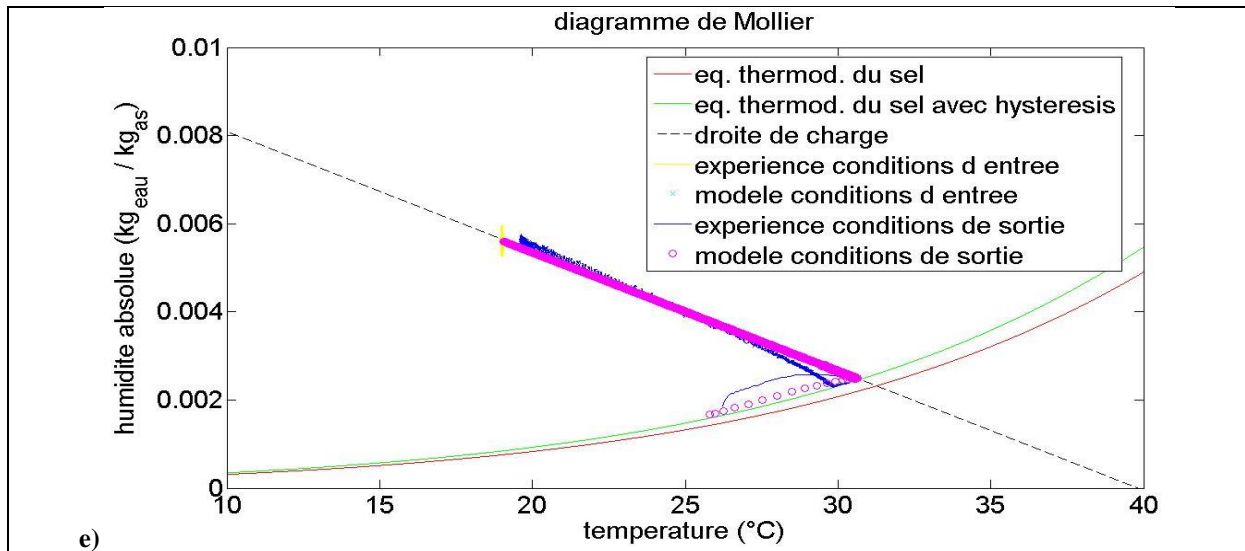


Figure 122 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de l'hydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 18) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge ; d) représentation sur le diagramme de Mollier ; e) débit d'air en sortie de réacteur.

Le comportement du résultat expérimental concernant l'avancement de la réaction est relativement bien décrit par le modèle numérique [Figure 122a]. De plus, le modèle semble bien reproduire le comportement du test lorsque les résultats sont superposés sur le diagramme de Mollier [Figure 122e]. Les points qui ne se trouvent pas sur la droite de charge décrivent un phénomène dû à l'inertie du système. D'ailleurs, ce même comportement est aussi observé sur le résultat expérimental en question. Concernant la température, l'amplitude du résultat est bien décrite mais la dynamique des phénomènes est moins bien prise en compte par le modèle [Figure 122b]. Comme lors de certains cas précédents, le modèle décroche plus rapidement que l'expérimentation peut-être parce que la valeur de la constante cinétique peut encore être améliorée.

L'utilisation des données de la [Figure 122d] est indispensable pour la compréhension et l'analyse du résultat représenté à la [Figure 122c]. D'abord, la valeur de la perte de charge et la dynamique du phénomène sont très bien représentées par le modèle au début de la réaction. La valeur de la perte de charge à la fin de la réaction n'est pas bien calculée par le modèle. Ceci est sûrement dû à un mauvais calcul de la perméabilité finale. Concernant la dynamique du résultat : au début de la réaction, lorsque le débit est constant, le modèle arrive à reproduire la dynamique du phénomène physique. Ensuite, avec la diminution du débit la perte de charge calculée par le modèle reste stable et ensuite diminue légèrement alors que sur le résultat expérimental la perte de charge continue à augmenter malgré la baisse du débit. Enfin, lorsque le débit augmente, la perte de charge calculée par le modèle augmente, or le résultat expérimental a tendance à se stabiliser et à baisser. Il est évident que, pour ces deux phases du phénomène, le choix de modélisation de l'évolution de la perméabilité durant la réaction ne correspond pas du tout aux mécanismes des phénomènes mis en jeu.

Chapitre 5

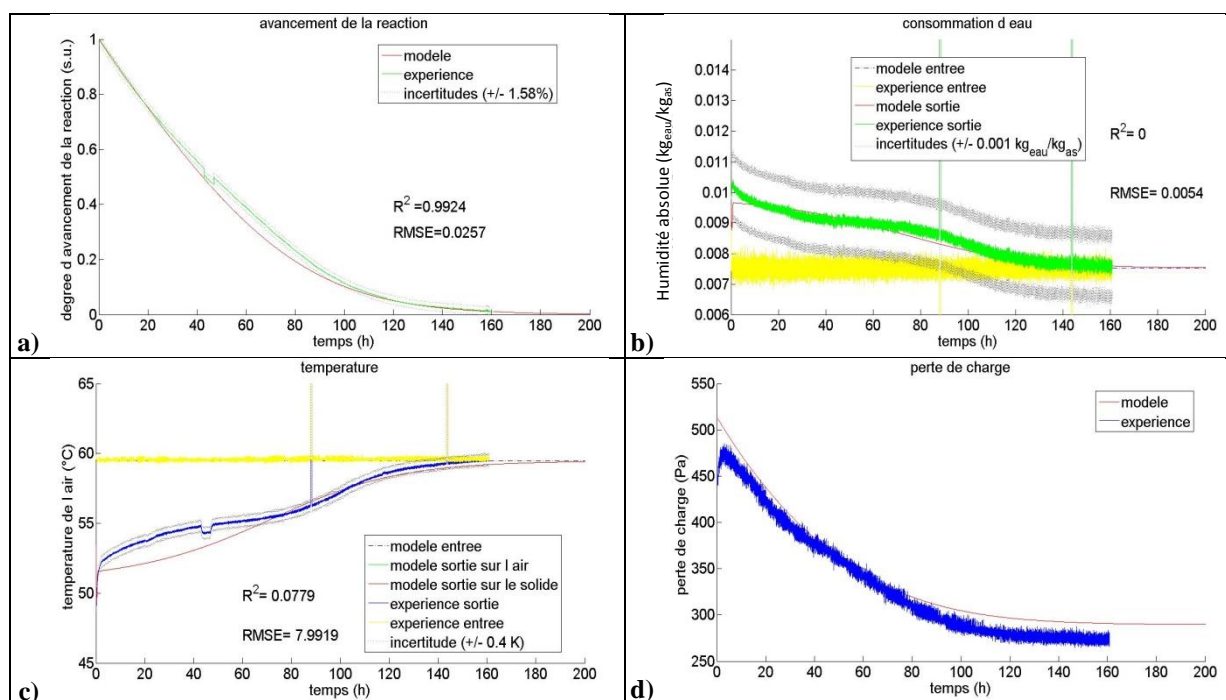
5.4.4.2. Le cas d'une réaction de déshydratation (cas numéro 19)

Le [Tableau 53] présente les paramètres utilisés pour cette simulation.

Sel	SrBr ₂ (1/6)
Masse du sel sous forme hydraté	99,920 kg
Épaisseur du lit sous forme hydraté	14 cm
Épaisseur du lit sous forme déshydraté	13,8 cm
Conditions de réaction :	
Température en entrée du réacteur	59,5°C
Humidité absolue en entrée du réacteur	7,5 g _{eau} /kg _{as}
Débit d'air en sortie du réacteur	151,95 m ³ /h
Enthalpie de réaction du sel	67400 J/mol _{eau}
Entropie de réaction du sel	175 J/K·mol _{eau}
Hystérésis d'entropie de réaction du sel	173,3 J/K·mol _{eau}
Constante cinétique de réaction	5·10 ⁻⁶ s ⁻¹
Pas de temps numérique	300 s
Nombre de discrétisation dans l'espace	200
Prise en compte de la variation du volume	Oui

Tableau 53 : Paramètres de simulation utilisés pour la validation de la déshydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 19).

La [Figure 123] présente la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour cette simulation.



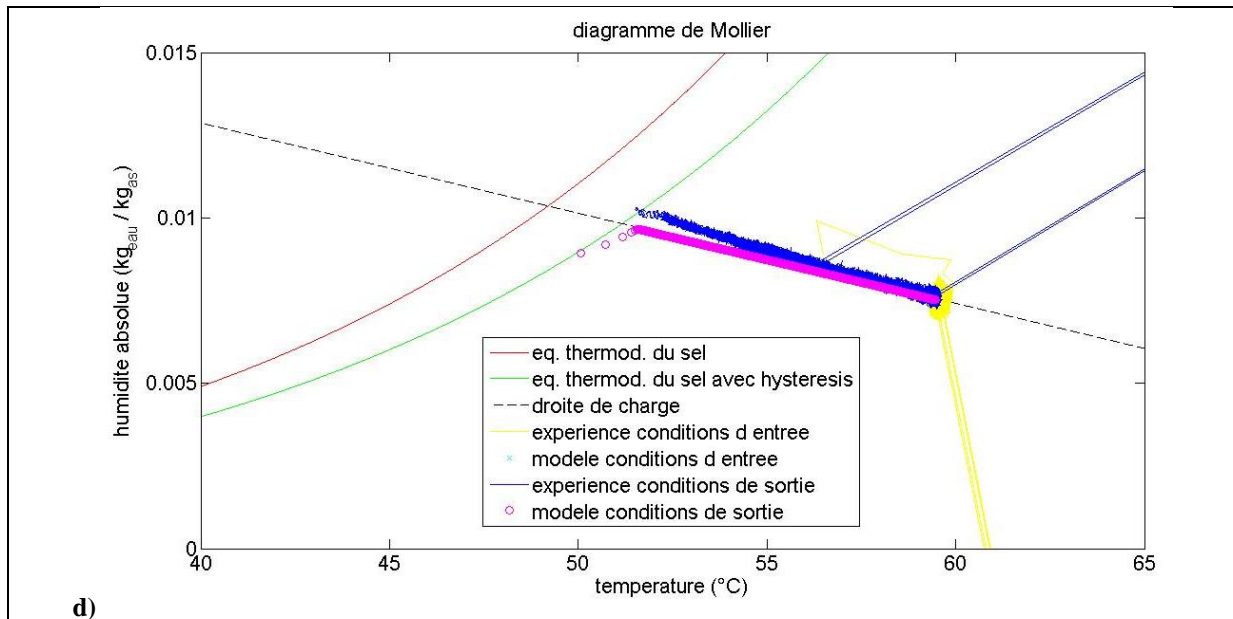


Figure 123 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de la déshydratation effectuée pour une quantité de réactif plus importante (cas numéro 19) : a) avancement de la réaction ; b) température de l'air et du solide ; c) perte de charge ; d) représentation sur le diagramme de Mollier.

La [Figure 123a] montre une très bonne correspondance entre le résultat expérimental et le résultat numérique concernant l'avancement de réaction. La [Figure 123c] illustre que le résultat expérimental concernant la température est relativement bien décrit par le modèle. Pour cette raison, lorsque les résultats expérimentaux et numériques sont tracés sur le diagramme de Mollier, la comparaison des résultats est très satisfaisante [Figure 123d]. Enfin, la perte de charge évaluée par le modèle numérique correspond très bien au résultat expérimental aussi bien en ce qui concerne l'amplitude du résultat que la dynamique du phénomène [Figure 123c].

5.5. *Forces et faiblesses du modèle*

Le but de ce paragraphe est d'effectuer une synthèse du travail de validation du modèle et d'avoir également une approche critique de ce travail dans le but de mettre en évidence les forces et les faiblesses du modèle.

D'une manière générale, nous pouvons dire que le modèle a été validé pour tous les différents cas testés. L'étude de ce chapitre a mis en évidence que le modèle est plus précis lors qu'il s'agit de représenter le fonctionnement d'une réaction d'hydratation. Ceci est peut-être dû au fait que les incertitudes des mesures en hydratation sont moindres. De plus, des performances très intéressantes du modèle ont été démontrées pour les essais effectués pour des conditions opératoires en régime dynamique. Un point très important est le développement d'un modèle avec prise en compte de l'évolution du volume durant la réaction. Il a été également montré que l'hystérésis de la réaction joue un rôle important pour la prise en compte des phénomènes de transfert thermique mais aussi massique.

Deux points particuliers nécessitent une attention spécifique. Il s'agit de la modélisation de la perte de charge et de la valeur de la constante cinétique.

Perte de charge-perméabilité

Comme il a été souligné dès le début, tant qu'il n'y a pas une relation analytique entre la perméabilité du sel en état hydraté et déshydraté, le modèle ne peut pas avoir un caractère prédictif en ce qui concerne l'évolution de la perte de charge. La connaissance des perméabilités initiale et finale est nécessaire. Un deuxième point concerne la manière de modéliser l'évolution de la perméabilité et de l'épaisseur du lit réactif durant la réaction. Le choix suivant a été adopté :

$$k(t) = k_d \cdot (1 - X) + k_h \cdot X \quad \text{et} \quad z = z_d \cdot (1 - X) + z_h \cdot X$$

Ces deux hypothèses conditionnent la résolution de l'équation de Darcy. Le choix concernant l'association de la perméabilité hydratée et déshydratée revient à considérer une représentation schématique en parallèle des deux états.

La seule étude trouvée dans la littérature traitant de cette question est la thèse de [Michel 2012a]. La conclusion de l'auteur est que le choix d'une association en parallèle des perméabilités est valable pour une réaction de déshydratation. En revanche, pour une réaction d'hydratation, une disposition en série des deux perméabilités est proposée. Il faut noter que la variation du volume est négligée par [Michel 2012a]. L'association en série des deux perméabilités pour le cas de l'hydratation, comme il est proposé par [Michel 2012a] n'a pas été étudiée.

Les résultats de notre travail confirment seulement partiellement les conclusions de [Michel 2012a]. La validation du modèle a montré tout d'abord l'importance de l'évaluation avec précision de la perméabilité initiale et finale. De plus, le travail de validation a mis en évidence que lors d'une déshydratation, les hypothèses adoptées correspondent bien au déroulement du phénomène. En revanche, concernant les

réactions d'hydratation, les résultats sont plus mitigés. En effet, pour certaines hydratations, les hypothèses sur la perméabilité et l'évolution du volume ne représentaient pas bien l'évolution de la perte de charge mesurée expérimentalement. Néanmoins, il y a d'autres essais pour lesquels les choix sur la perméabilité et sur l'évolution du volume donnent un résultat numérique en très bon accord avec le résultat expérimental.

La constante cinétique

Le deuxième point qui nécessite une attention particulière concerne la valeur de la constante cinétique de la réaction et les paramètres qui influencent cette constante. La valeur initiale de l'affinité ne semble pas pouvoir donner de réponse. L'ensemble des tests montrent que la constante cinétique dépend des conditions opératoires de température et d'humidité en entrée du réacteur. Le [Tableau 54] résume les valeurs utilisées.

Influence du débit et de la quantité de réactif

Comme prévu, le débit d'air ne joue aucun rôle sur la constante cinétique (tests 1,3 et 2,4). La quantité de réactif utilisé est un paramètre qui modifie la valeur de la constante de réaction (tests 1, 3, 18 et 2, 4, 19). Ceci est dû au fait qu'il s'agit d'une cinétique apparente et non pas d'une cinétique intrinsèque. Un test avec une quantité de réactif intermédiaire, de l'ordre de 50 kg aurait permis d'examiner s'il y a une influence linéaire ou autre de la quantité de réactif sur la valeur de la constante de réaction.

Influence des conditions opératoires

L'humidité en entrée du réacteur influence la constante cinétique. Cependant, c'est la température qui influence le plus la constante cinétique pour les réactions dont la cinétique est modélisée par la loi d'Arrhenius [Atkins 1994], [Koller 2001]. Dans ce cas, plus la température est importante, plus la valeur de la constante est élevée.

Dans notre cas, une loi cinétique basée sur le logarithme du rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression à l'équilibre, calculée avec la droite de charge, est utilisée (cf. paragraphe 3.2.2.1).

L'influence de la température

Les essais effectués en hydratation à humidités absolues identiques et à différentes températures (tests 3, 5 et 7 présentés au [Tableau 54]) montrent que plus la température est importante plus la valeur de la constante cinétique est grande. Il y a même quasiment une relation linéaire entre l'évolution de la valeur de la constante de la réaction et la température. La valeur de l'affinité dans ce cas présente la particularité d'être inversement corrélée à la constante cinétique identifiée lors de la validation du modèle.

Nous pensons que les observations précédentes montrent que la constante cinétique utilisée pour le modèle peut en réalité être décomposé à une loi d'Arrhenius comme suivant :

$$k_{cin} = k_{cin_arr} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Concernant la déshydratation, la comparaison des essais 15 et 10 confirme la remarque précédente. Cependant, les essais 10 et 4 tendent à l'infirmer. Ceci s'explique à notre par une légèrement mauvaise évaluation de la valeur de la constante cinétique pour certaines déshydratations.

L'influence de l'humidité absolue

Les essais effectués en hydratation à température identique et à différentes humidités absolues (tests 3, 6 et 9 présentés au [Tableau 54]) montrent que plus l'humidité absolue en entrée du réacteur est importante plus la valeur de la constante cinétique est grande. Cette fois-ci la valeur de l'affinité confirme cette observation. On note également que la relation entre la constante de la valeur cinétique et l'humidité absolue est plus grande que linéaire.

Nous pensons que les observations précédentes montrent que l'influence du terme de la pression partielle de la vapeur d'eau sur la loi cinétique utilisée est sous-évaluée. Un facteur de réaction (γ), supérieur à un, sur le terme de la pression partielle semble nécessaire pour mieux tenir compte des dynamiques du phénomène. Par conséquent, la loi cinétique suivante semble plus adaptée :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin} \cdot \theta \cdot \left(\ln \frac{P_v}{P_{eq}}\right)^\gamma, \text{ avec } \gamma > 1$$

Comme précédemment, les résultats des déshydratations ne permettent pas de dégager une conclusion sur l'influence de l'humidité absolue sur la constante cinétique pour des essais effectués à température constante. Ceci s'explique à nouveau par une légèrement mauvaise évaluation de la valeur de la constante cinétique pour certaines déshydratations.

L'influence combinée de la température et d'humidité absolue

Pour les essais effectués en hydratation, on observe que plus la valeur de l'affinité est importante plus la constante cinétique est grande. Cette observation est confirmée par la comparaison des plusieurs essais (5 et 6, 5 et 9, 6 et 9, 7 et 9 etc. présentés au [Tableau 54]).

Comme précédemment, des conclusions similaires ne peuvent pas être tirées pour les tests en déshydratation.

D'une manière générale, la constante cinétique évaluée lors des déshydratations 10 et 12 est la raison pour laquelle des conclusions ne peuvent pas être dégagées en déshydratations. Les deux essais en questions sont les deux cas où le modèle fonctionnement le moins bien très probablement à cause d'une légère mauvaise évaluation de la constante cinétique.

Il a été noté plusieurs fois lors de ce manuscrit que la valeur de la constante cinétique dépend des conditions opératoires en entrée du réacteur. Des essais en ATG-DSC auraient permis d'établir des corrélations entre k_{cin} , T et w . Des tels essais auraient probablement permis de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius pour les réactifs en question ainsi que la valeur du facteur de la réaction sur la pression partielle de vapeur d'eau (γ). Ces essais n'ont pu être réalisés, cependant les résultats présentés lors de ce paragraphe et les discussions de ces résultats permettent de dégager certaines tendances qualitatives et quantitatives sur les paramètres qui influencent la valeur de la constante cinétique. Néanmoins, l'absence de corrélation établie entre k_{cin} , T et w est une limitation de notre modèle.

Chapitre 5

Numéro de test	Réaction	Quantité de sel hydraté (kg)	Humidité absolue (g _{eau} /kg _{as})	Température (°C)	Débit massique (kg/h)	Débit volumique (m ³ /h)	Constante cinétique (s ⁻¹)	Hystérésis (J/K·mol _{eau})	Affinité (J/mol)
1	Hydratation	25,095	5,4	18,9	167	144,5	$3 \cdot 10^{-5}$	176,2	4745
3	Hydratation	25,2	5,5	18,9	275,1	240,4	$3 \cdot 10^{-5}$	176,2	4790
5	Hydratation	25,2	5,5	24,8	275,3	244,2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	176,2	3525
6	Hydratation	25,1	2	19,0	272,8	238,8	$0,66 \cdot 10^{-5}$	176,2	2325
7	Hydratation	25,2	5,5	30,1	272,1	246,2	$4 \cdot 10^{-5}$	176,2	2388
8	Hydratation	25,1	2 Dynamique	5,0	269,3	227,4	$0,105 \cdot 10^{-5}$	176,2	-
9	Hydratation	25,1	9,1	19,2	270,7	242,4	$9 \cdot 10^{-5}$	176,2	5935
16	Hydratation	25,1	Dynamique	18,9	269,7	239,9	$3 \cdot 10^{-5}$	176,2	-
18	Hydratation	99,920	5,6	19,0	Dynamique	Dynamique	$0,375 \cdot 10^{-5}$	176,2	4811
2	Déshydratation	25,095	7,5	60,4	169,1	164,2	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-3256
4	Déshydratation	25,095	7,5	61,5	242,2	229,1	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-3489
10	Déshydratation	25,2	7,5	75,3	270,2	271,2	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-6412
11	Déshydratation	25,2	7,5	64,2	271,7	263,4	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-4061
12	Déshydratation	25,1	2,1	64,3	271,4	259,5	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-7629
13	Déshydratation	25,1	18	75,3	268,5	272,8	$14 \cdot 10^{-5}$	173,3	-3924
14	Déshydratation	25,2	18	66,2	279,2	279,2	$8 \cdot 10^{-5}$	173,3	-2061
15	Déshydratation	25,2	7,5	53,1	269,1	259,1	$3 \cdot 10^{-5}$	173,3	-1710
17	Déshydratation	25,1	11	Dynamique	271,4	261,6	$1 \cdot 10^{-4}$	173,3	-
19	Déshydratation	99,920	7,5	59,5	151,8	151,9	$0,5 \cdot 10^{-5}$	173,3	-3065

Tableau 54 : Synthèses des constantes utilisées lors des simulations.

5.6. Conclusions

Le modèle présenté au chapitre 3 a été validé sous plusieurs conditions de fonctionnement. Il décrit très bien le fonctionnement d'une réaction d'hydratation et de déshydratation et les dynamiques des phénomènes sur une large gamme de conditions opératoires.

L'influence de la température et de l'humidité absolue sur le comportement du modèle a été montrée au travers de ces essais de validation du modèle. L'importance de la position de l'hystérésis de réaction a été montrée ainsi que la nécessité de sa prise en compte lors de la modélisation. De plus, l'évolution de la perte de charge durant la réaction est bien simulée quand la variation du volume est prise en compte.

Cependant, la seule limitation du modèle concerne le calcul de la perte de charge. D'une part le modèle n'est pas prédictif concernant cette grandeur, c'est-à-dire que les valeurs de la perméabilité avant et après la réaction sont nécessaires. Et d'autre part, pour quelques tests, notamment en hydratation, la méthode d'association des perméabilités ne décrit pas le déroulement du phénomène.

Néanmoins, ceci n'annule pas le grand avantage du modèle qui est sa validation pour une très large gamme de température et d'humidité absolue.

**Chapitre 6. Conclusion générale et pistes de poursuite
du travail**

Conclusion générale et pistes de poursuite du travail

« Faire de la philosophie, c'est être en route.
Les questions en philosophie, sont plus essentielles que les
réponses, et chaque réponse devient une nouvelle question »
Karl Jaspers

[Sommaire du chapitre 6](#)

[Chapitre 6. Conclusion générale et pistes de poursuite du travail](#)

[6.1. Conclusions du travail de doctorat](#)

[6.2. Pistes de poursuite du travail](#)

6.1. Conclusions du travail de doctorat

Ce travail de doctorat s'inscrit dans la problématique du stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire pour des applications de chauffage et de production d'eau chaude sanitaire (ECS) dans le domaine du bâtiment.

L'intérêt de se focaliser sur cette problématique a été montré lors du premier chapitre. Presque 40% de l'énergie finale consommée au niveau européen sont dus au domaine du bâtiment. Et en France, 25% des émissions des gaz à effet de serre proviennent de ce même domaine. Le chauffage et la production d'ECS sont de loin les deux postes principaux de consommation énergétique d'un bâtiment. Par conséquent, il y a dans ce domaine un gisement considérable pour promouvoir les énergies renouvelables et diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Le solaire thermique est une des solutions les mieux placées pour répondre à ces défis sociétaux et environnementaux. L'intermittence de la ressource solaire et en particulier le décalage saisonnier entre la ressource solaire les besoins en chauffage rendent le stockage longue durée indispensable au développement du solaire thermique.

Un mode de stockage qui génère peu de pertes thermiques lors de la période de stockage, avec une forte densité énergétique et peu de risque sanitaire et environnemental est recherché. Suite à une étude des différents modes de stockage de chaleur, présentée au chapitre 1, le stockage par réaction solide/solide-gaz avec l'utilisation de la vapeur d'eau comme un des réactifs a été identifié comme la solution la plus adaptée. De plus, une bonne durabilité dans le temps, un faible coût et un faible niveau de maintenance sont nécessaires pour le procédé de stockage.

Afin de répondre à ces dernières contraintes, un procédé à air humide avec un réacteur à lit fixe a été choisi. Les différentes possibilités de procédé et les raisons de ces choix sont présentées au chapitre 2. Les faibles contraintes technologiques d'un procédé à air humide par rapport au fonctionnement à basse pression et le faible niveau de maintenance nécessaire pour un réacteur à lit fixe par rapport aux autres types de réacteur ont été les principales raisons de ces choix.

Les matériaux réactifs à utiliser ont été également identifiés. Il s'agit de la réaction entre l'équilibre 12-hydraté et 3-hydraté de l'alun de potassium et l'équilibre entre la forme 6-hydraté et 1-hydraté du bromure de strontium. Le faible coût et la non-toxicité de l'alun de potassium constituent ces principaux avantages. Au contraire, il présente des caractéristiques physico-chimiques limitées. A l'inverse, le bromure de strontium présente de très bonnes caractéristiques mais son coût d'achat est plus élevé.

L'étude bibliographique a également mis en évidence que l'architecture globale du procédé détermine les performances de celui-ci. Une approche multi-échelle montre que les performances et les limitations du réacteur sont identifiées comme capital pour l'amélioration du procédé dans sa globalité. Pour cette raison, l'accent est porté

sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des réactions au niveau du réacteur.

Une approche théorique basée sur les équations régissant ces phénomènes est effectuée au chapitre 3. Grâce à l'établissement de la droite de charge, les conditions de fonctionnement à la sortie du réacteur sont reliées aux conditions en entrée du réacteur. Ce résultat théorique est indispensable pour prédire les performances des réacteurs thermochimiques en air humide. Ainsi, un modèle numérique prenant en compte la variation du volume lors de l'équation et un autre sans cette variation ont été développés.

L'étude paramétrique du modèle a permis de dégager un certain nombre de conclusions. Le phénomène de diffusion inter-granulaire peut être négligé dans les équations de transfert massique. La limitation liée au transfert thermique entre le solide et l'air a été également étudiée. L'étude paramétrique montre que le transfert thermique entre le solide et le gaz n'est pas limitant et qu'un équilibre thermique local entre l'air humide et le solide réactif peut être considéré. Néanmoins, comme la prise en compte de cette limitation dépend d'un certain nombre de paramètres mal connus, et comme l'ajout d'une équation à la résolution du système ne pénalise pas le temps de calcul global, cette limitation de transfert thermique entre le solide et le gaz a été maintenue. Le résultat concernant le transfert massique et thermique n'est pas influencé par la non prise en compte de la variation du volume. Au contraire, concernant la perte de charge, la prise en compte de la variation du volume modifie significativement le résultat numérique.

Un nombre important d'essais a été effectué sur les deux réactifs, l'alun de potassium et le bromure de strontium, afin de comprendre les phénomènes et de valider le modèle numérique. Les résultats des essais sont présentés au chapitre 4. Ces résultats ont permis de dégager des conclusions très importantes.

D'une manière générale, les essais sur l'alun de potassium confirment qu'il s'agit d'un matériau qui ne peut fournir ni les niveaux d'élévation de température ni les niveaux de puissance nécessaires pour des applications bâtiment. Au contraire, le bromure de strontium est bien adapté pour cela.

Les deux sels réactifs présentent une très bonne stabilité suite aux cycles successifs et une répétabilité des performances. Le nombre de cycles effectués et le nombre d'échantillons testés est conséquent. Il s'agit de plus de 30 cycles sur 3 échantillons testés pour l'alun de potassium et 25 cycles sur 4 échantillons pour le bromure de strontium. Un nombre de tests aussi important a rarement été effectué auparavant. Ceci est très utile pour le développement industriel du stockage thermochimique.

Un front de réaction a été observé pour les deux réactifs. Le sens de déplacement de ce front est le même que le sens de circulation de l'air au sein du réacteur. La validité expérimentale de la droite de charge, présentée au chapitre 3, a été également démontrée pour les deux réactifs.

L'influence du phénomène d'hydratation spontanée est très réduite. D'autre part, le déroulement des réactions d'hydratation dont les conditions opératoires sont à l'intérieur de la zone de mise en solution ne semble ni être bloquant pour le déroulement des cycles suivants ni problématique, à conditions que ces hydratations soient bien contrôlées et arrêtées avec la fin de la réaction.

La présence d'une hystérésis de réaction a été observée pour les deux réactions. La position de cette hystérésis a été identifiée pour le bromure de strontium. Au contraire pour l'alun de potassium ceci n'a pas été possible. L'observation expérimentale de l'hystérésis manifeste probablement la présence des limitations diffusionnelles intra-granulaire, c'est-à-dire des limitations diffusionnelles de la vapeur d'eau dans le grain de solide.

Des essais avec diverses conditions opératoires de débit, de température et d'humidité absolue ont été effectués. Ceci a été utilisé pour la validation du modèle. De plus, une corrélation entre la vitesse de la réaction, la différence de la température du flux d'air entre l'entrée et la sortie du réacteur, la puissance et les conditions opératoires a été mise en évidence grâce à ces essais. Il a été montré que plus l'affinité est importante plus la réaction est rapide, plus la différence de température est importante et plus la puissance est grande également.

La perte de charge, le volume, la porosité et la perméabilité lors des essais sur le bromure de strontium ont été mesurés. Une tendance claire à une augmentation du volume due à l'augmentation de l'épaisseur du lit réactif cycle après cycle a été observée. Les densités énergétiques mesurées pour le lit réactif allaient de 350 à 150 kWh/m³ pour le bromure de strontium et de 260 à 227 kWh/m³ pour l'alun de potassium. La diminution de la densité énergétique est la conséquence de la remarque précédente. A noter que ce résultat concernant le bromure de strontium concerne plusieurs cycles et mesures alors que sur l'alun de potassium il concerne uniquement deux mesures. Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être identifiée concernant l'évolution de l'épaisseur du lit réactif, de la porosité, de la perte de charge et de la perméabilité durant les réactions.

La stœchiométrie mesurée lors des essais sur l'alun de potassium est supérieure au coefficient stœchiométrique théorique. Néanmoins, le coefficient stœchiométrique observé est en accord avec les mesures effectuées par PROMES qui nous a fourni les informations sur ce réactif. Cette incertitude sur la stœchiométrie de l'alun de potassium n'a pas permis la validation du modèle avec l'alun de potassium.

La confrontation des résultats des essais avec les résultats du modèle numérique est effectuée au chapitre 5. La validation du modèle a été effectuée avec les résultats des essais sur le bromure de strontium. Le modèle numérique décrit très bien le fonctionnement d'une réaction d'hydratation et de déshydratation et les dynamiques des phénomènes sur une large gamme des conditions opératoires.

Les essais avec diverses conditions opératoires ont permis d'examiner l'influence de la température et de l'humidité absolue, aussi bien séparément que combinées, sur

le résultat du modèle numérique. De plus, la définition d'un domaine de fonctionnement large est obtenue grâce à ces essais. Le modèle a été validé sur les extrémités du domaine. Ainsi, le modèle est capable de décrire les phénomènes pour toutes les conditions opératoires à l'intérieur du domaine.

De plus, l'importance de la position de l'hystérésis et son influence sur le résultat numérique ont été mises en évidence. L'influence de la température et de l'humidité sur la constante cinétique a été également étudiée.

La variante du modèle numérique avec la prise en compte du volume permet de bien tenir compte de l'évolution de la perte de charge lors de la réaction.

La seule limitation du modèle est qu'il n'est pas prédictif concernant la perte de charge. Cette limitation provient de l'absence de corrélation expérimentale entre la porosité après et avant la réaction et de la perméabilité après et avant la réaction. Cependant, dans la grande majorité des tests le modèle arrive à reproduire très bien l'évolution de la perte de charge durant la réaction.

Néanmoins, ceci n'annule pas le grand avantage du modèle qui est sa validation pour une très large gamme de température et d'humidité absolue. De plus, un mauvais résultat concernant la perte de charge ne modifie pas les résultats concernant les transferts massiques et thermiques.

D'une manière générale, les résultats expérimentaux et numériques dégagés lors de ce doctorat ont été très importants et ils ont largement contribué à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des réactions d'hydratation et de déshydratation thermochimique. De plus, ce travail est directement exploitable pour la conception et l'optimisation d'un réacteur à lit fixe à échelle quasi-industrielle.

6.2. Pistes de poursuite du travail

La première piste de poursuite de cette étude consiste concevoir, réaliser et tester un prototype de réacteur thermochimique à lit fixe à échelle quasi-industrielle. Ceci signifie un réacteur qui contient la quantité de sel réactif nécessaire pour répondre aux besoins d'une maison et l'installation du système sur un cas réel afin d'être tester. Ce projet, nommé Stockhydens est en cours de réalisation. En effet, les équipes du CEA ont conçu un tel réacteur en se basant sur les résultats de notre travail. Ce réacteur est actuellement testé sur une des maisons INCA à INES.

Le modèle numérique développé lors de ce doctorat peut être utilisé pour le développement des modèles simplifiés utilisés pour coupler le fonctionnement d'un réacteur thermochimique aux modèles de calculs des performances annuelles d'un système de chauffage intégré sur un bâtiment. De cette manière, les simulations du procédé dans sa globalité peuvent être améliorées.

La recherche du matériau idéal pour le stockage thermochimique demeure la « quête du Graal » de la thématique. Une étude spécifique et approfondie centrée sur la question du matériau est essentielle pour la poursuite de ce travail. Ce travail nécessite des essais en ATG-DSC sous atmosphère humide pour mesurer avec précision les caractéristiques physico-chimiques des sels réactifs dans le but d'identifier le matériau le plus adapté. Des tels essais permettront également d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des réactions particulièrement au niveau du grain de solide. Ces essais peuvent aussi contribuer à des améliorations supplémentaires du modèle numérique présenté dans sa thèse surtout avec une encore meilleure prise en compte des phénomènes réactifs au niveau du grain de solide.

Un travail sur la question de l'évolution du volume, de la porosité, de la perméabilité et de la perte de charge afin de dégager des corrélations entre l'état de chaque grandeur après la réaction en fonction des valeurs avant la réaction est très important. Ceci permettra de rendre le modèle développé lors de ce doctorat complètement prédictif et aidera beaucoup au dimensionnement des futurs réacteurs à lit fixe.

Il serait également très intéressant d'étudier d'autres types de réacteurs tels que les réacteurs séparés. Cette solution a été écartée au début de notre doctorat parce que les autres conceptions de réacteur présentent des coûts de maintenance trop importants pour l'habitat individuel. Or, dans le cas d'une application du stockage thermochimique aux réseaux de chaleur solaire, cette contrainte devient moindre. De plus, des essais sur une maquette de lit fluidisé à froid ont été effectués avec l'alun de potassium durant notre doctorat. Le résultat des essais était que le produit se fluidise sans aucune difficulté et sans avoir besoin de le mélanger pour faciliter la fluidisation. Les différentes conceptions de réacteur possibles sont nombreuses et cette piste permet d'explorer un domaine peu connu pour les réactions de chimisorption. Dans ce cadre, le modèle numérique développé pourra soit être utilisé en l'état ou servir de base pour développer d'autres modèles adaptés à d'autres configurations de réacteur.

Chapitre 7. Annexes

Sommaire des Annexes

Chapitre 7. Annexes

- 7.1. Annexe : Justifications des hypothèses du modèle numérique
- 7.2. Annexe : Propriétés thermodynamiques des réactions solide/gaz
- 7.3. Annexe : Dimensions du réacteur
- 7.4. Annexe : Flux homogène au niveau du réacteur
- 7.5. Annexe : Calcul d'incertitudes des mesures
- 7.6. Annexe : Le couple réactif $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$
- 7.7. Annexe : Le couple réactif $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$
- 7.8. Annexe : Calcul de l'efficacité de la réaction sur le humidité absolue pour les essais effectués avec le bromure de strontium
- 7.9. Annexe : Porosité, épaisseur du lit, perméabilité

7.1. Annexe : Justifications des hypothèses du modèle numérique.

Cette annexe fournit des exemples chiffrés pour justifier les hypothèses constructives du modèle numérique. Les grandeurs utilisées pour les calculs suivants correspondent à l'ordre des grandeurs mesurées durant les réactions d'hydratation et de déshydratation.

H5 et H6 : la masse volumique et la capacité thermique de l'air sec sont considérées constantes et indépendantes de la température durant la réaction. La même hypothèse est également effectuée pour la capacité thermique de la vapeur d'eau ;

$$\rho_{as} = cste ; c_{p-as} = cste ; c_{p-v} = cste$$

- Dans la gamme de températures étudiée ($\Delta T_{max} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pour les réactions d'hydratation et de déshydratation) les variations relatives maximales sur la masse volumique et la capacité thermique de l'air sec sont respectivement inférieures à 11% et à 0,21%.
- Dans la gamme de températures étudiée la variation relative maximale sur la capacité thermique de la vapeur d'eau est inférieure à 6,1%.

Lors d'une réaction d'hydratation, par exemple, la température de l'air passe de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en entrée du réacteur à $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à la sortie du réacteur. Dans ce cas les grandeurs en question évoluent comme suit [Tableau 55] :

Température ($^{\circ}\text{C}$)	ρ_{as} (kg/m^3)	c_{p-as} (kg/m^3)	c_{p-v} ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)
5	1,2397	1005,3	1852,6
35	1,1190	1005,7	1792,0
Variation absolue	0,1207	0,4	60,6
Variation relative	10,7 %	0,0398 %	3,38 %

Tableau 55 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air sec lors d'une hydratation (Annexe).

Lors d'une déshydratation la température de l'air passe de $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	ρ_{as} (kg/m^3)	c_{p-as} (kg/m^3)	c_{p-v} ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)
55	1,0508	1006,7	1748,5
85	0,9628	1008,8	1642,6
Variation absolue	0,088	2,1	105,9
Variation relative	8,37 %	0,21 %	6,05 %

Tableau 56 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air sec lors d'une déshydratation (Annexe).

Les capacités thermiques en question ainsi que la masse volumique de l'air sec sont considéré tout au long de la réaction à la température d'entrée de l'air au niveau du réacteur. Les tableaux ci-dessus [Tableau 55] et [Tableau 56] évaluent l'erreur maximale pour chaque grandeur à cause de cette hypothèse. Or cette hypothèse allège de manière significative l'écriture et le codage des équations du modèle numérique.

Annexes

H7 : la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont considérées constantes et indépendantes de la température durant la réaction

$$\rho_{ah} = cste \quad ; \quad \mu_{ah} = cste$$

- Dans la gamme de températures et d'humidité absolue ($\Delta w_{\max} = 6 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{as}}$) étudiée la variation relative maximale sur la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont respectivement inférieures à 4,5% et à 4,2%.

Le même travail est effectué pour l'air humide dans le cas d'une hydratation et d'une déshydratation. La masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont utilisées uniquement à l'équation de Darcy.

Température (°C)	Humidité absolue ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{as}}$)	ρ_{ah} (kg/m^3)	μ_{ah} ($\text{kg}/\text{s}\cdot\text{m}$)
19	5,6	1,1866	$1,8008 \cdot 10^{-5}$
30	2,3	1,1457	$1,8575 \cdot 10^{-5}$
Variation absolue	-	0,0409	0,000000567
Variation relative	-	3,44 %	3,14 %

Tableau 57 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air humide lors d'une hydratation (Annexe).

Température (°C)	Humidité absolue ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{as}}$)	ρ_{ah} (kg/m^3)	μ_{ah} ($\text{kg}/\text{s}\cdot\text{m}$)
44	5,8	1,0928	$1,9220 \cdot 10^{-5}$
60	0,5	1,0437	$2,0028 \cdot 10^{-5}$
Variation absolue	0,088	0,0491	0,000000808
Variation relative	8,37 %	4,49 %	4,20 %

Tableau 58 : Exemples des erreurs sur les grandeurs de l'air humide lors d'une déshydratation (Annexe).

Comme précédemment la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air humide sont considérées tout au long de la réaction à la température d'entrée de l'air au niveau du réacteur. Les tableaux ci-dessus [Tableau 57] et [Tableau 58] évaluent l'erreur maximale pour chaque grandeur à cause de cette hypothèse. Or, cette hypothèse allège de manière significative l'écriture et le codage des équations du modèle numérique.

H8 : l'effet de la pesanteur sur le flux d'air humide est négligé dans l'équation de la quantité de mouvement (loi de Darcy) ;

- Cette hypothèse est effectuée parce que l'importance relative du terme de la pesanteur par rapport au terme différentiel de la pression dans la loi de Darcy est inférieure à 1%.

La forme complète de la loi de Darcy est la suivante :

$$uv = - \frac{k(t)}{\mu_{ah}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \rho \cdot g_a \right)$$

Annexes

$$\frac{\partial P}{\partial z}$$

Le terme $\rho \cdot g_a$ est comparé au terme $\frac{\partial P}{\partial z}$ pour justifier l'hypothèse avancée précédemment.

Le terme $\rho \cdot g_a$ est calculé pour divers températures [Tableau 59].

Température (°C)	ρ (kg/m ³)	$\rho \cdot g_a$ (kg/s·m ²)
80	0,9764	9,5785
50	1,0670	10,4677
30	1,1374	11,1583
10	1,2178	11,9465

Tableau 59 : Exemples des grandeurs du terme $\rho \cdot g_a$ utilisé à l'équation de Darcy (Annexe).

$$\frac{\partial P}{\partial z}$$

De même le terme $\frac{\partial P}{\partial z}$ est calculé pour des essais qui correspondent aux données expérimentaux pour 25 kg et 100 kg de bromure de strontium [Tableau 60].

dP (Pa)	dx (m)	dP/dx (kg/s·m ²)
30	0,03	1000
70	0,06	1166,66667
200	0,14	1428,57143
600	0,14	4285,71429

Tableau 60 : Exemples des grandeurs du terme différentiel de pression par rapport à x utilisé à l'équation de Darcy (Annexe).

$$\frac{\partial P}{\partial z}$$

Le ratio donc $\rho \cdot g_a$ sur $\frac{\partial P}{\partial z}$ est dans tout les cas inférieur à 1%. Pour cette raison l'effet de la pesanteur peut être négligé de la loi de Darcy.

7.2. Annexe : Propriétés thermodynamiques des réactions solide/gaz.

Cette annexe a été rédigée sur la base des documents [Marias 2014] et surtout [Neveu 2012].

L'équation de Van't Off et les propriétés thermodynamiques d'un mélange de gaz pour un lit réactif sont déduites à partir des lois thermodynamiques classiques. Toutes les propriétés sont exprimées en grandeurs molaires.

La réaction considérée s'écrit de la manière suivante :



Avec S_0 le solide déshydraté, S_1 le solide hydraté, v le coefficient stoechiométrique de la réaction et Δh_r^0 l'enthalpie de la réaction exprimée en moles de gaz réactif.

7.2.1. L'équation de Van t'Off pour un système solide/gaz travaillant avec un mélange réactif.

Les conditions d'équilibre sont déterminées pour une affinité égale à zéro. Dans ce cas le potentiel chimique (μ_c) du solide S_0 , S_1 et du gaz réactif donnent:

$$\mu_{c_0} + v_v \mu_{c_v} - \mu_{c_1} = 0 \quad (\text{A 1})$$

Cette équation se vérifie pour un gaz pur et pour un mélange de gaz, si le mélange ne contient qu'un seul gaz réactif. Dans ce cas :

$$\mu_{c_v} = (\mu_{c_1} - \mu_{c_0}) / v_v \quad (\text{A 2})$$

Comme les solides S_0 et S_1 constituent deux phases solides pures, leur potentiel chimique dépend uniquement de la température T (la dépendance à la pression peut être négligée pour un solide). Pour le gaz réactif, le potentiel chimique dépend de la pression totale pour un gaz pur et de la pression partielle du gaz réactif dans le cas d'un mélange idéal. Par conséquent, l'Eq. (A2) dévient:

$$\mu_{c_v}(T, P_{eq}) = \mu_{c_1}(T) - \mu_{c_0}(T), \text{ pour la vapeur pure,} \quad (\text{A 3})$$

$$\mu_{c_v}(T, P_v) = \mu_{c_1}(T) - \mu_{c_0}(T), \text{ pour un mélange de gaz.} \quad (\text{A 4})$$

Montrant que le potentiel chimique de l'eau vapeur dans un mélange de gaz doit être égal à celui de la vapeur pure à l'équilibre. Pour un gaz idéal, le potentiel chimique est :

$$\mu_{c_v}(T, P_v) = \xi(T) + RT \ln(P_v) \quad (\text{A 5})$$

Avec ξ fonction de la température T , et P_v la pression partielle (pour un mélange) ou la pression totale (dans le cas de la vapeur pure). Eqs. (A3) et (A4) implique:

$$\ln(P_v) = \ln(P_{eq}) \quad (A\ 6)$$

En utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{P_v}{P^0}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad (A\ 7)$$

(A7) est l'équation de Van't Hoff relative à un système solide/gaz sous la pression partielle du gaz réactif.

7.2.2. Energie interne d'un lit réactif

Le lit réactif est considéré comme un système. Le système est constitué de deux phases : n_0 moles d'un sel déshydraté et n_1 moles d'un sel hydraté, régissant avec l'eau selon (Eq.1).

Les quantités des moles n_0 et n_1 , sont liées par l'équation stœchiométrique selon l'équation (Eq. 1), et peuvent être exprimées en fonction de l'avancement de la réaction X , définit comme:

$$dX = \frac{dn_1}{n_s} = -\frac{1}{\nu} \frac{dn_v}{n_s} = -\frac{dn_0}{n_s} \quad (A\ 8)$$

Avec l'indice v pour le gaz réactif, c'est-à-dire la vapeur d'eau. Le nombre total des moles n_s reste constant pour le lit fixe et on obtient:

$$n_1 = n_s X, \quad n_0 = n_s (1 - X) \quad (A\ 9)$$

L'enthalpie du système s'écrit :

$$H_S = n_0 \cdot h_0 + n_1 \cdot h_1 \quad (A\ 10)$$

Ceci conduit à la forme différentielle suivante:

$$dH_S = dN_0 \cdot h_0 + N_0 \cdot dh_0 + dN_1 \cdot h_1 + N_1 \cdot dh_1 \quad (A\ 11)$$

En utilisant l'Eq. (A8)

$$dH_s = n_s \cdot [(1 - X) \cdot dh_0 + X \cdot dh_1 + (h_1 - h_0) \cdot dX] \quad (A\ 12)$$

Pour un gaz pur, l'enthalpie molaire est donnée par l'expression :

$$dh = c_p dT + \left[v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \right] dp \quad (A 13)$$

Pour un solide incompressible, l'Eq. (A13) se simplifie:

$$dh = c_p \cdot dT + v \cdot dp \Rightarrow h = h^0 + c_p \cdot (T - T^0) + v \cdot (p - p^0) \quad (A 14)$$

En combinant les Eq. (A14) et Eq. (A12) on obtient:

$$dH_s = n_s \cdot \left[(c_{p0} + X \Delta c) \cdot dT + (v_0 + X \Delta v) \cdot dp + \Delta h \cdot dX \right] \quad (A 15)$$

$$\text{Où:} \quad \Delta c = c_{p1} - c_{p0}, \quad \Delta v = v_1 - v_0, \quad \Delta h = h_1 - h_0$$

La chaleur de réaction à pression et température constante est définie par:

$$r_{p,T} = h_0 - h_1 + v \cdot h_g \quad (A 16)$$

(Eq. A14) prend la forme :

$$dH_s = n_s \cdot \left[(c_{p0} + X \cdot \Delta c) \cdot dT + (v_0 + X \cdot \Delta v) \cdot dp + (v \cdot h_g - r_{p,T}) \cdot dX \right] \quad (A 17)$$

dH_s est une fonction différentielle totale exacte. Le théorème de Schwarz s'applique et on obtient l'équation de Clausius-De Donder:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 H_s}{\partial T \partial X} &= \frac{\partial^2 H_s}{\partial X \partial T} \\ \frac{\partial^2 H_s}{\partial T \partial P} &= \frac{\partial^2 H_s}{\partial P \partial T} \\ \frac{\partial^2 H_s}{\partial P \partial X} &= \frac{\partial^2 H_s}{\partial X \partial P} \end{aligned} \quad (A 7)$$

En appliquant sur le lit fixe l'Eq. (A17), devient:

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial T} \right)_{p,X} - v \cdot c_{pg} &= \Delta c_p \\ 0 &= 0 \\ \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial p} \right)_{T,X} &= \Delta v \end{aligned} \right. \quad (A 19)$$

Pour le système en question, la différence de température est modérée. Pour cette raison la chaleur de réaction peut être assumée constante et égale à la chaleur de réaction, r^0 aux conditions de références T^0 , P^0 . Donc, l'Eq. A19 implique également que:

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{c} &\approx -\nu \cdot \mathbf{c}_{pg} \\ \Delta \nu &\approx 0\end{aligned}\quad (\text{A } 20)$$

Et l'Eq. (A 17) dévient finalement:

$$dH_s = n_s \cdot [(\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) \cdot dT + \nu_0 \cdot dP + (\nu \cdot \mathbf{h}_g - \mathbf{r}^0) \cdot dX] \quad (\text{A } 21)$$

La forme différentielle de l'énergie interne du lit réactif peut être déduite:

$$dU_s = dH_s - V dP - P dV$$

D'après l'Eq. (A20), dV est égal à zéro et $V = n_s \cdot \nu_0$. Donc, en utilisant l'équation (A21), l'expression différentielle de l'énergie interne pour un lit réactif dévient:

$$dU_s = n_s \cdot [(\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) \cdot dT + (\nu \cdot \mathbf{h}_g - \mathbf{r}^0) \cdot dX] \quad (\text{A } 22)$$

Il est important de noter que l'enthalpie du gaz \mathbf{h}_g de l'Eq. (A22) est considérée à la température T du lit réactif et à la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$. En général la chaleur de réaction, est donnée par moles de gaz réactif ($\Delta \mathbf{h}_r^0$ de l'Eq. 1), alors que \mathbf{r}^0 est donné ici par moles de solide S1. La relation suivante : $\mathbf{r}^0 = \nu \Delta \mathbf{h}_r^0$ est établie et par conséquent l'Eq. (A22) prend la forme:

$$dU_s = n_s \cdot [(\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) \cdot dT + \nu (\mathbf{h}_g - \Delta \mathbf{h}_r^0) \cdot dX] \quad (\text{A } 23)$$

Pour rendre l'équation précédente plus facile au codage et l'interprétation on utilise les équations (A.9) et (A.20). Le premier terme de l'équation (A.23) prend la forme :

$$\begin{aligned}n_s \cdot (\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) &= n_s \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_s \cdot \frac{n_1}{n_s} \cdot \nu \cdot \Delta \mathbf{c} = n_s \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_s \cdot \frac{n_1}{n_s} \cdot (\mathbf{c}_{p1} - \mathbf{c}_{p0}) \\ n_s \cdot (\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) &= (n_1 + n_0) \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_1 \cdot (\mathbf{c}_{p1} - \mathbf{c}_{p0}) = n_1 \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_0 \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_1 \cdot \mathbf{c}_{p1} - n_1 \cdot \mathbf{c}_{p0} \\ n_s \cdot (\mathbf{c}_{p0} - X \cdot \nu \cdot \mathbf{c}_{pg}) &= n_0 \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_1 \cdot \mathbf{c}_{p1}\end{aligned}$$

A la fin l'expression suivante est obtenue:

$$dU_s = n_0 \cdot \mathbf{c}_{p0} + n_1 \cdot \mathbf{c}_{p1} \cdot dT + n_s \cdot \nu (\mathbf{h}_g - \Delta \mathbf{h}_r^0) \cdot dX$$

7.2.3. L'enthalpie spécifique de l'air humide

Ici comme aussi dans les études de HVAC, l'air humide est considéré comme un mélange parfait d'air sec (as) et de vapeur d'eau (v). Les propriétés sont données par unité de masse d'air sec (as), pour l'état de référence suivant:

$$T^0 = 273 \text{ K}, P^0 = 1 \text{ bar}, h_{as}^0 = 0 \text{ kJ/kg}, \quad h_v^0 = L_v^0$$

Avec L_v^0 : la chaleur latent de vaporisation (kJ/kg_v).

L'enthalpie de l'air humide par kg d'air sec est donnée:

$$h_{ah}(T, r) = h_{as}(T) + w \cdot h_v(T) \quad (\text{A 24})$$

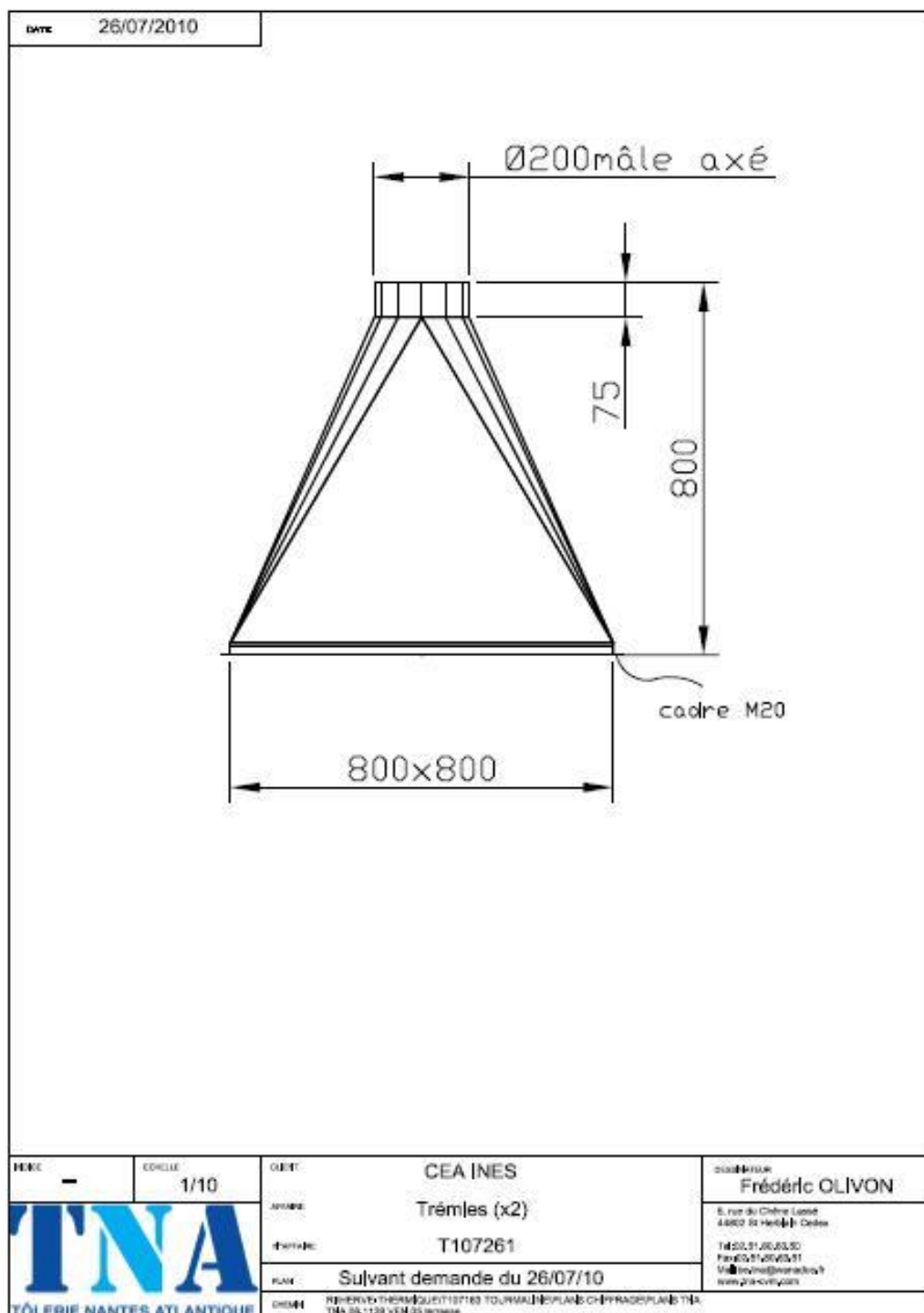
Avec w : l'humidité absolue ($\text{kg}_v/\text{kg}_{as}$)

Pour un mélange parfait, l'enthalpie spécifique de chaque espèce dépend uniquement de la température. En tenant compte de l'état de référence défini précédemment:

$$\begin{aligned} h_{as}(T) &= c_{p-as}(T - T^\circ) \\ h_v(T) &= L_v^0 + c_{p-v}(T - T^\circ) \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

7.3. Annexe : Dimensions du réacteur

La trémie :



7.4. *Annexe : Flux homogène au niveau du réacteur*

L'annexe en question présente des essais effectués dans le but de vérifier l'homogénéité du flux d'air juste au dessus du sel réactif dans le réacteur. Le plus important pour le déroulement des réactions thermochimiques est l'homogénéité d'un point de vu thermique de l'écoulement.

Pour vérifie cela des mesures avec un thermocouple, d'une incertitude de $\pm 0,3$ K, posé sur une tige ont été effectués. Ces mesures ont été opérés sur tout la largeur du réacteur sur deux positions. La première position était au centre du tiroir et la deuxième sur l'extrémité arriere du tiroir par rapport à la face en plexiglas. Pour chacune des deux positions, neuf mesures ont été réalisées sur les 80 cm de largeur du tiroir, c'est-à-dire une mesure tous les 10 cm. Ceci a été effectué cinq fois avec un flux d'air à 19 °C et cinq fois avec un flux d'air à 75 °C. Les [Tableau 61] et [Tableau 62] présentent les résultats d'un essai, représentatif de tous les essais effectués.

Position (cm)	1 (côté)	10	20	30	40 (centre)	50	60	70	79 (côté)
Centre	19,1	19,0	19,1	19,1	18,9	19,2	19,1	19,0	19,0
Côté	19,1	19,1	19,0	19,2	19	19,1	19,1	18,9	19,1

Tableau 61 : Essais concernant l'homogénéité thermique du flux d'air à 19 °C (Annexe).

Position (cm)	1 (côté)	10	20	30	40 (centre)	50	60	70	79 (côté)
Centre	75,1	75,0	75,2	74,9	75,0	75,0	74,9	75,1	75,0
Côté	75,0	75,1	74,9	74,9	75,0	75,1	75,2	75,0	75,1

Tableau 62 : Essais concernant l'homogénéité thermique du flux d'air à 75 °C (Annexe).

7.5. Annexe : Calcul d'incertitudes des mesures

Cette annexe présente le calcul des incertitudes des mesures des différentes grandeurs. Les grandeurs concernent sont : 1) la puissance (3 formules), 2) les températures corrigées (2 formules), 3) l'efficacité de la réaction (2 formules) et 4) la perméabilité (1 formule).

7.5.1. Calcul de l'incertitude sur la puissance

La puissance est calculée avec trois formules.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \dot{Q}_m &= \frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v} \\ \text{b)} \quad \dot{Q}_w &= \dot{m}_{as} \cdot (w_i - w_o) \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v} \\ \text{c)} \quad \dot{Q}_{ah} &= \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot (w_i - w_o) + (h_{ah}(T_o) - h_{ah}(T_i))] \end{aligned}$$

Avec :

$$h_{ah} = h_{as} + w \cdot h_v$$

$$h_{as} = 1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T$$

(Cette corrélation présente une précision de +/-0,032% pour T=-25°C à +100°C; avec T en [°C] dans ce cas)

$$h_v = -1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770$$

(Cette corrélation présente une précision de +/-0,022% pour T=-25°C à +90°C; avec T en [°C] dans ce cas)

7.5.1.1. Incertitude pour la puissance calculée sur la masse de sel

La formule utilisée est :

$$\dot{Q}_m = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}$$

Pour le calcul de l'incertitude :

$$\ln(\dot{Q}_m) = \ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}\right) = \ln\left(\frac{dm}{dt}\right) + \ln\left(\frac{\Delta h_r^0}{M_v}\right) = \ln(dm) - \ln(dt) + \ln(\Delta h_r^0) - \ln(M_v)$$

$$\frac{d(\dot{Q}_m)}{\dot{Q}_m} = \frac{d(dm)}{dm} - \frac{d(dt)}{(dt)} + \frac{d(\Delta h_r^0)}{(\Delta h_r^0)} - \frac{d(M_v)}{(M_v)}$$

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_m)}{abs(\dot{Q}_m)} = \frac{\Delta(dm)}{abs(dm)} + \frac{\Delta(dt)}{abs(dt)} + \frac{\Delta(\Delta h_r^0)}{abs(\Delta h_r^0)} + \frac{\Delta(M_v)}{abs(M_v)}$$

L'incertitude sur la masse molaire de vapeur d'eau, M_v n'est pas connue, donc :

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_m)}{abs(\dot{Q}_m)} = \frac{\Delta(dm)}{abs(dm)} + \frac{\Delta(dt)}{abs(dt)} + \frac{\Delta(\Delta h_r^0)}{abs(\Delta h_r^0)}$$

Le calcul de l'incertitude pour la grandeur en question nécessite le traitement du signal de la masse enregistré lors de l'essai.

Le signal brut a la forme suivante [Figure 124] :

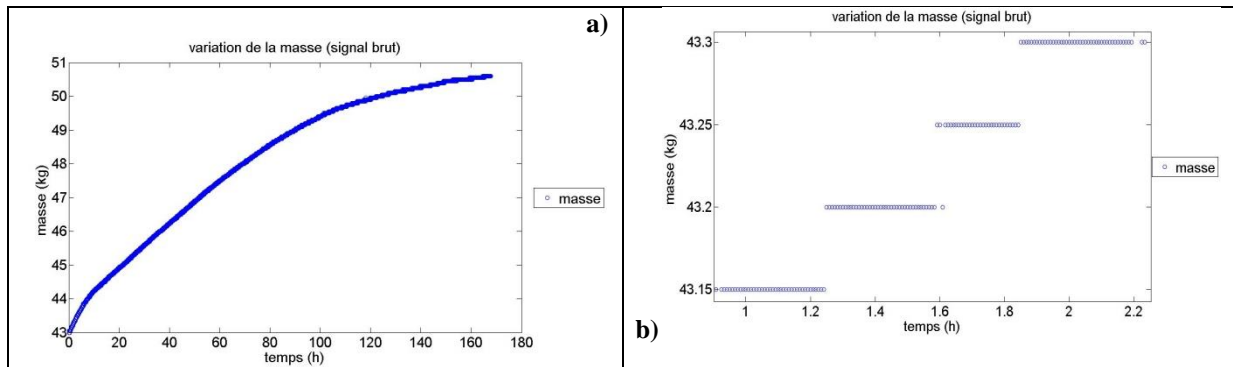


Figure 124 : Signal brut de l'avancement de réaction : a) vue globale ; b) zoom sur une partie de l'essai (Annexe).

Lorsque la masse est sur un palier sa variation entre deux enregistrements est égale à zéro. Et par conséquent la puissance aussi. En réalité la masse n'est pas sur un palier. Elle évolue mais d'une valeur inférieure à la résolution de la balance qui est de 50 g. Reconstituer l'évolution de la masse pour chaque enregistrement est important pour pouvoir comparer \dot{Q}_m avec \dot{Q}_w et \dot{Q}_{ah} .

Cette reconstitution a été effectuée pour tous les essais. L'hypothèse d'une évolution linéaire de la masse entre la dernière valeur d'un palier et la première valeur du palier suivant a été adoptée.

La [Figure 125] présente un exemple de cette reconstitution. Le calcul de \dot{Q}_m est effectué avec la courbe reconstituée de la masse. Cette méthode s'applique en hydratation et en déshydratation.

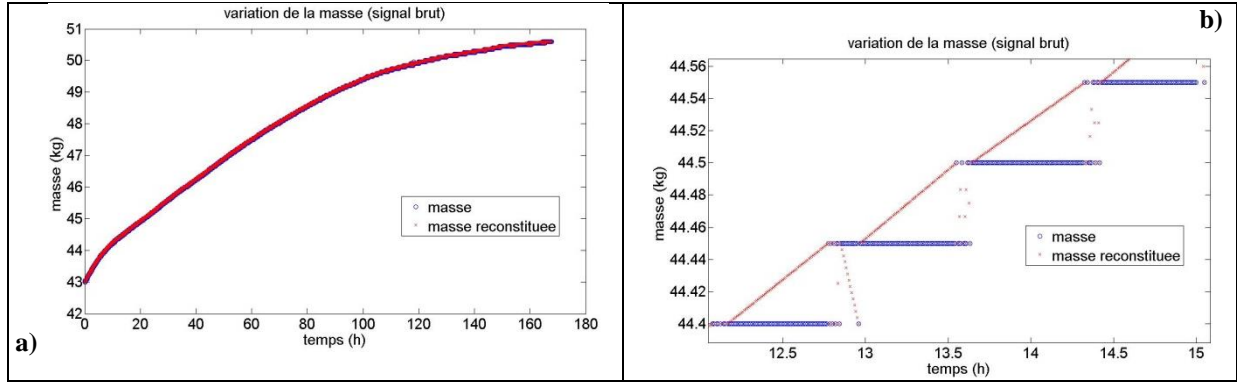


Figure 125 : Signal brut et signal reconstitué de réaction : a) vue globale ; b) zoom sur une partie de l'essai (Annexe).

Le pas d'enregistrement (dt) est de 30 s. La variation de la masse reconstituée sur la même durée est très petite devant l'incertitude de la masse qui est de ± 100 g. Pour cette raison il est non pertinent de calculer de l'incertitude pour la grandeur \dot{Q}_m .

7.5.1.2. Incertitude pour la puissance calculée sur la masse de vapeur d'eau

La formule utilisée est :

$$\dot{Q}_w = \dot{m}_{as} \cdot (w_i - w_o) \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}$$

Le calcul de l'incertitude pour la grandeur en question :

$$\ln(\dot{Q}_w) = \ln[\dot{m}_{as} \cdot (w_i - w_o) \cdot \frac{\Delta h_r^0}{M_v}] = \ln(\dot{m}_{as}) + \ln(w_i - w_o) + \ln(\Delta h_r^0) - \ln(M_v)$$

$$\frac{d(\dot{Q}_w)}{(\dot{Q}_w)} = \frac{d(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{d(w_i - w_o)}{w_i - w_o} + \frac{d(\Delta h_r^0)}{(\Delta h_r^0)} - \frac{d(M_v)}{(M_v)} = \frac{d(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{d(w_i) - d(w_o)}{w_i - w_o} + \frac{d(\Delta h_r^0)}{(\Delta h_r^0)} - \frac{d(M_v)}{(M_v)}$$

$$\frac{d(\dot{Q}_w)}{(\dot{Q}_w)} = \frac{d(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{d(w_i)}{w_i - w_o} - \frac{d(w_o)}{w_i - w_o} + \frac{d(\Delta h_r^0)}{(\Delta h_r^0)} - \frac{d(M_v)}{(M_v)}$$

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_w)}{abs(\dot{Q}_w)} = \frac{\Delta(\dot{m}_{as})}{abs(\dot{m}_{as})} + \frac{\Delta(w_i)}{abs(w_i - w_o)} + \frac{\Delta(w_o)}{abs(w_i - w_o)} + \frac{\Delta(\Delta h_r^0)}{abs(\Delta h_r^0)} + \frac{\Delta(M_v)}{abs(M_v)}$$

L'incertitude sur M_v n'est pas connue. Nous avons donc :

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_w)}{abs(\dot{Q}_w)} = \frac{\Delta(\dot{m}_{as})}{abs(\dot{m}_{as})} + \frac{\Delta(w_i)}{abs(w_i - w_o)} + \frac{\Delta(w_o)}{abs(w_i - w_o)} + \frac{\Delta(\Delta h_r^0)}{abs(\Delta h_r^0)}$$

7.5.1.3. Incertitude pour la puissance calculée sur l'air humide

La formule à l'origine est la suivante :

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot (w_i - w_o) + (h_{ah}(T_o) - h_{ah}(T_i))]$$

Avec :

$$h_{ah} = h_{as} + w \cdot h_v$$

Suite aux calculs, nous avons :

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot (w_i - w_o) + (h_{as}(T_o) + w_o \cdot h_v(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot h_v(T_i))]$$

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot w_i - w_o h_v(T_o) + h_{as}(T_o) + w_o \cdot h_v(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot h_v(T_i)]$$

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + h_v(T_o) \cdot w_i - w_o h_v(T_o) + w_o \cdot h_v(T_o) + w_i \cdot h_v(T_i)]$$

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + h_v(T_o) \cdot w_i + w_i \cdot h_v(T_i)]$$

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]$$

L'incertitude pour la grandeur en question a la forme :

$$\ln(\dot{Q}_{ah}) = \ln(\dot{m}_{as}) + \ln[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]$$

$$\frac{d(\dot{Q}_{ah})}{\dot{Q}_{ah}} = \frac{d(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{d[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]}{[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]}$$

$$\frac{d(\dot{Q}_{ah})}{\dot{Q}_{ah}} = \frac{d(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{d(h_{as}(T_o)) - d(h_{as}(T_i)) + d[w_i \cdot (h_v(T_o))] + d[w_i \cdot h_v(T_i)]}{[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]}$$

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_{ah})}{abs(\dot{Q}_{ah})} = \frac{\Delta(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{\Delta(h_{as}(T_o)) + \Delta(h_{as}(T_i)) + \Delta[w_i \cdot (h_v(T_o))] + \Delta[w_i \cdot h_v(T_i)]}{abs[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]}$$

Avec :

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_v(T_o) \cdot (w_i - w_o) + (h_{ah}(T_o) - h_{ah}(T_i))]$$

Annexes

$$\dot{Q}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot [h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]$$

Avec :

$$\Delta(h_{ah}) = \Delta(h_{as}) + \Delta(w \cdot h_v) = \Delta(h_{as}) + w \cdot h_v \cdot \left(\frac{\Delta(w)}{w} + \frac{\Delta(h_v)}{h_v} \right)$$

Et :

$$\Delta(w \cdot h_v) = w \cdot h_v \cdot \left(\frac{\Delta(w)}{w} + \frac{\Delta(h_v)}{h_v} \right)$$

Nous avons donc :

$$\frac{\Delta(\dot{Q}_{ah})}{abs(\dot{Q}_{ah})} = \frac{\Delta(\dot{m}_{as})}{\dot{m}_{as}} + \frac{\Delta(h_{as}(T_o)) + \Delta(h_{as}(T_i)) + w_i \cdot (h_v(T_o) \cdot \left(\frac{\Delta(w_i)}{w_i} + \frac{\Delta(h_v(T_o))}{h_v(T_o)} \right) + w_i \cdot (h_v(T_i) \cdot \left(\frac{\Delta(w_i)}{w_i} + \frac{\Delta(h_v(T_i))}{h_v(T_i)} \right))}{abs[h_{as}(T_o) - h_{as}(T_i) + w_i \cdot (h_v(T_o) + h_v(T_i))]}$$

Avec :

$$h_{as} = 1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T$$

(Cette corrélation présente une précision de +/-0,032% pour T=-25°C à +100°C; avec T en [°C])

Et :

$$h_v = -1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770$$

(Cette corrélation présente une précision de +/-0,022% pour T=-25°C à +100°C; avec T en [°C])

L'incertitude sur l'enthalpie de vapeur d'eau doit être calculée. Avec :

$$h_v = -1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770$$

Nous avons donc :

$$\ln(h_v) = \ln(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)$$

$$\frac{d(h_v)}{(h_v)} = \frac{d(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}{(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)} = \frac{d(-1,004088 \cdot T^2) + d(1851,974 \cdot T) + d(2500770)}{(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}$$

$$\frac{d(h_v)}{(h_v)} = \frac{-1,004088 \cdot d(T^2) + 1851,974 \cdot d(T)}{(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}$$

$$\frac{d(h_v)}{(h_v)} = \frac{1851,974 \cdot d(T)}{(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)} - \frac{1,004088 \cdot d(T^2)}{(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}$$

$\frac{\Delta(h_v)}{abs(h_v)} = \frac{1851,974 \cdot \Delta(T)}{abs(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)} + \frac{1,004088 \cdot \Delta(T^2)}{abs(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}$
--

Avec :

$$\Delta(T^2) = T^2 \cdot 2 \cdot \frac{\Delta(T)}{T} = 2 \cdot T \cdot \Delta(T)$$

Annexes

$$\frac{\Delta(h_v)}{abs(h_v)} = \frac{1851,974 \cdot \Delta(T)}{abs(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)} + \frac{1,004088 \cdot 2 \cdot T \cdot \Delta(T)}{abs(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)}$$

Nous avons donc :

$$\boxed{\frac{\Delta(h_v)}{abs(h_v)} = \frac{\Delta(T)}{abs(-1,004088 \cdot T^2 + 1851,974 \cdot T + 2500770)} \cdot (1851,974 + 1,004088 \cdot 2 \cdot T)}$$

Mais il y a deux précisions à prendre en compte, celle sur la température et celle de l'incertitude de la corrélation. Pour cette raison nous avons :

$$\Delta(h_v) = \sqrt{(a^2 + b^2)} ;$$

Avec $a = \Delta(h_v)$ sur la corrélation et $b = \Delta(h_v)$ avec la température.

L'incertitude sur l'enthalpie d'air sec doit être calculée. Avec :

$$h_{as} = 1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T$$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \ln(h_{as}) &= \ln(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T) \\ \frac{d(h_{as})}{(h_{as})} &= \frac{d(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)}{(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)} \\ \frac{d(h_{as})}{(h_{as})} &= \frac{1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot d(T^3) + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot d(T^2) + 1005,8281 \cdot d(T)}{(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)} \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\Delta(h_{as})}{abs(h_{as})} = \frac{1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta(T^3) + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta(T^2) + 1005,8281 \cdot \Delta(T)}{abs(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)}}$$

Avec :

$$\Delta(T^2) = T^2 \cdot 2 \cdot \frac{\Delta(T)}{T} = 2 \cdot T \cdot \Delta(T)$$

Et :

$$\Delta(T^3) = T^3 \cdot 3 \cdot \frac{\Delta(T)}{T} = 3 \cdot T^2 \cdot \Delta(T)$$

Donc :

$$\frac{\Delta(h_{as})}{abs(h_{as})} = \frac{1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot T^2 \cdot \Delta(T) + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot T \cdot \Delta(T) + 1005,8281 \cdot \Delta(T)}{abs(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)}$$

Annexes

$$\frac{\Delta(h_{as})}{abs(h_{as})} = \frac{\Delta(T)}{abs(1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1005,8281 \cdot T)} \cdot (1,3478 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot T^2 + 7,15357 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot T + 1005,8281)$$

Mais il y a deux précisions à prendre en compte, celle sur la température et celle de l'incertitude de la corrélation. Pour cette raison nous avons :

$$\Delta(h_{as}) = \sqrt{c^2 + d^2}$$

Avec $c = \Delta(h_{as})$ sur la corrélation et $d = \Delta(h_{as})$ avec la température.

7.5.2. Calcul de l'incertitude sur les températures corrigées

Les deux formules sont :

$$T_{s_cor} = [UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})] / (\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

$$T_{e_cor} = [T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}] / (\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

7.5.2.1. Incertitude pour la température corrigée en sortie

$$T_{s_cor} = [UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})] / (\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

$$\ln(T_{s_cor}) = \ln[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})] - \ln(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

$$\ln(T_{s_cor}) = \ln[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})] - \ln(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

$$\frac{d(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{d[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})]}{[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})]} - \frac{d[(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})]}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

$$\frac{d(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{d(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) - d(T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) + d(T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2})}{[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})]} - \frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) - d(c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Avec

Annexes

$$\frac{d(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})} \right] - (T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right]}{[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2}))]}$$

$$\frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) - (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Où :

$$d(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) = (UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})} \right]$$

$$d(T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) = (T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]$$

$$d(T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) = T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right]$$

$$d(c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) = (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]$$

Annexes

Nous avons donc :

$$\frac{d(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})} \right] - (T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{d(T_s)}{(T_s)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right]}{[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2}))]}$$

$$\frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) - (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Et :

$$\frac{\Delta(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{\Delta(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{\Delta(T_{ext})}{(T_{ext})} \right] + (T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(T_s)}{(T_s)} + \frac{\Delta(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{\Delta(T_s)}{(T_s)} + \frac{\Delta(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right]}{abs[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2}))]}$$

$$\frac{\Delta(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{abs(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

L'incertitude sur la température et le débit sont uniquement considérées.

Annexes

Nous avons donc :

$$\frac{\Delta(T_{s_cor})}{(T_{s_cor})} = \frac{(T_s \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(T_s)}{(T_s)} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_s \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{\Delta(T_s)}{(T_s)} \right] + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{abs[(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext} - T_s \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} + \frac{UA_{T_react-ext}}{2})] + abs(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} - c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

7.5.2.2. Incertitude pour la température corrigée en entrée

La formule du départ est :

$$T_{e_cor} = [T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}] / (\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})$$

L'incertitude de cette formule :

$$\begin{aligned} \ln(T_{e_cor}) &= \ln[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}] - \ln(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \\ \ln(T_{e_cor}) &= \ln[T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}] - \ln(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \\ \frac{d(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} &= \frac{d[T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]}{[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]} - \frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})} \end{aligned}$$

Annexes

$$\frac{d(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} = \frac{d(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) - d(T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + d(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext})}{[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]} - \frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + d(c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Avec :

$$\frac{d(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} = \frac{(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot [\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})}] - T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot [\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})}] + (UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot [\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})}]}{[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]}$$

$$- \frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot [\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})}]}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Où :

$$d(UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) = (UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot [\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})}]$$

$$d(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) = (T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot [\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})}]$$

$$d(T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) = T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot [\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})}]$$

$$d(c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) = (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot [\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})}]$$

Annexes

$$\frac{d(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} = \frac{(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] - T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{d(T_e)}{(T_e)} + \frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right] + (UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{d(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{d(T_{ext})}{(T_{ext})} \right]}{[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]}$$

$$- \frac{d(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{d(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{d(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

Nous avons donc :

$$\frac{\Delta(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} = \frac{(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(T_e)}{(T_e)} + \frac{\Delta(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{\Delta(T_e)}{(T_e)} + \frac{\Delta(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} \right] + (UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}) \cdot \left[\frac{\Delta(UA_{T_react-ext})}{(UA_{T_react-ext})} + \frac{\Delta(T_{ext})}{(T_{ext})} \right]}{abs[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}]}$$

$$+ \frac{\Delta(\frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(c_{p_ah})}{(c_{p_ah})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{abs(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

On tient compte uniquement de l'incertitude sur la température et le débit d'air. Nous avons donc :

Annexes

$$\frac{\Delta(T_{e_cor})}{(T_{e_cor})} = \frac{(T_e \cdot c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(T_e)}{(T_e)} + \frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right] + T_e \cdot \frac{UA_{T_react-ext}}{2} \cdot \left[\frac{\Delta(T_e)}{(T_e)} \right] + (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as}) \cdot \left[\frac{\Delta(\dot{V}_{as})}{(\dot{V}_{as})} \right]}{abs\left[T_e \cdot (c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as} - \frac{UA_{T_react-ext}}{2}) + UA_{T_react-ext} \cdot T_{ext}\right]} + \frac{abs(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}{abs(\frac{UA_{T_react-ext}}{2} + c_{p_ah} \cdot \rho_{ah} \cdot \dot{V}_{as})}$$

7.5.3. Calcul de l'incertitude sur l'efficacité de la réaction

7.5.3.1. Incertitude pour l'efficacité de la réaction calculée sur la température

La formule pour calculer l'incertitude est la suivante :

$$\mu = \text{abs}\left(\frac{T_o - T_i}{T_i - T_{eq}}\right)$$

Pour le calcul de l'incertitude nous avons :

$$\begin{aligned} \ln(\mu) &= \text{abs}\left[\ln\left(\frac{T_o - T_i}{T_i - T_{eq}}\right)\right] = \text{abs}[\ln(T_o - T_i) - \ln(T_i - T_{eq})] \\ \frac{d(\mu)}{(\mu)} &= \text{abs}\left[\frac{d(T_o - T_i)}{(T_o - T_i)} - \frac{d(T_i - T_{eq})}{(T_i - T_{eq})}\right] = \text{abs}\left[\frac{d(T_o)}{(T_o - T_i)} - \frac{d(T_i)}{(T_o - T_i)} - \frac{d(T_i)}{(T_i - T_{eq})} + \frac{d(T_{eq})}{(T_i - T_{eq})}\right] \\ \frac{\Delta(\mu)}{\text{abs}(\mu)} &= \text{abs}\left[\frac{\Delta(T_o)}{\text{abs}(T_o - T_i)} + \frac{\Delta(T_i)}{\text{abs}(T_o - T_i)} + \frac{\Delta(T_i)}{\text{abs}(T_i - T_{eq})} + \frac{\Delta(T_{eq})}{\text{abs}(T_i - T_{eq})}\right] \end{aligned}$$

L'incertitude sur T_{eq} n'est pas connue. Nous avons donc :

$$\boxed{\frac{\Delta(\mu)}{\text{abs}(\mu)} = \text{abs}\left[\frac{\Delta(T_o)}{\text{abs}(T_o - T_i)} + \frac{\Delta(T_i)}{\text{abs}(T_o - T_i)} + \frac{\Delta(T_i)}{\text{abs}(T_i - T_{eq})}\right]}$$

7.5.3.2. Incertitude pour l'efficacité de la réaction calculée sur l'humidité absolue

La formule pour calculer l'incertitude est la suivante :

$$\mu = \text{abs}\left(\frac{w_o - w_i}{w_i - w_{eq}}\right)$$

Comme lors du calcul précédent, pour le calcul de l'incertitude nous avons :

$$\frac{\Delta(\mu)}{\text{abs}(\mu)} = \text{abs}\left[\frac{\Delta(w_o)}{\text{abs}(w_o - w_i)} + \frac{\Delta(w_i)}{\text{abs}(w_o - w_i)} + \frac{\Delta(w_i)}{\text{abs}(w_i - w_{eq})} + \frac{\Delta(w_{eq})}{\text{abs}(w_i - w_{eq})}\right]$$

L'incertitude sur w_{eq} n'est pas connue. Nous avons donc :

$$\boxed{\frac{\Delta(\mu)}{\text{abs}(\mu)} = \text{abs}\left[\frac{\Delta(w_o)}{\text{abs}(w_o - w_i)} + \frac{\Delta(w_i)}{\text{abs}(w_o - w_i)} + \frac{\Delta(w_i)}{\text{abs}(w_i - w_{eq})}\right]}$$

7.5.4. Incertitude sur le calcul de la perméabilité

La loi de Darcy est utilisée pour le calcul de la perméabilité :

$$u = -\frac{k(t)}{\mu_{ah}} \cdot \frac{\Delta P}{z}$$

Avec :

$$u = \frac{m_{as}}{\rho_{ah} \cdot S_p} ; S_p = \varepsilon \cdot S_T ; u = \frac{m_{as}}{\rho_{ah} \cdot \varepsilon \cdot S}$$

Pour le calcul de l'incertitude :

$$-\ln(k) = \ln(\mu_{ah} \cdot \frac{m_{as}}{\rho_{ah} \cdot \varepsilon \cdot S} \cdot \frac{z}{\Delta P}) = \ln(\mu_{ah}) + \ln(\frac{m_{as}}{\rho_{ah} \cdot \varepsilon \cdot S}) + \ln(\frac{z}{\Delta P})$$

$$-\ln(k) = \ln(\mu_{ah}) + \ln(m_{as}) - \ln(\rho_{ah} \cdot \varepsilon \cdot S) + \ln(z) - \ln(\Delta P)$$

$$-\ln(k) = \ln(\mu_{ah}) + \ln(m_{as}) - \ln(\rho_{ah}) - \ln(\varepsilon) - \ln(S) + \ln(z) - \ln(\Delta P)$$

$$-\frac{d(k)}{(k)} = \frac{d(\mu_{ah})}{(\mu_{ah})} + \frac{d(m_{as})}{(m_{as})} - \frac{d(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} - \frac{d(\varepsilon)}{(\varepsilon)} - \frac{d(S)}{(S)} + \frac{d(z)}{(z)} - \frac{d(\Delta P)}{(\Delta P)}$$

$$\frac{\Delta(k)}{(k)} = \frac{\Delta(\mu_{ah})}{(\mu_{ah})} + \frac{\Delta(m_{as})}{(m_{as})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon)} + \frac{\Delta(S)}{(S)} + \frac{\Delta(z)}{(z)} + \frac{\Delta(\Delta P)}{(\Delta P)}$$

$$\frac{\Delta(k)}{(k)} = \frac{\Delta(\mu_{ah})}{(\mu_{ah})} + \frac{\Delta(m_{as})}{(m_{as})} + \frac{\Delta(\rho_{ah})}{(\rho_{ah})} + \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon)} + \frac{\Delta(S)}{(S)} + \frac{\Delta(z)}{(z)} + \frac{\Delta(\Delta P)}{(\Delta P)}$$

L'incertitude sur μ , ρ et z n'est pas prise en compte. L'incertitude sur ε , S n'est pas connue. Nous avons donc :

$$\boxed{\frac{\Delta(k)}{(k)} = \frac{\Delta(m_{as})}{(m_{as})} + \frac{\Delta(\Delta P)}{(\Delta P)}}$$

7.6. Annexe : Le couple réactif $KAl(SO_4)_2/H_2O$

Les données physico-chimiques, la stœchiométrie ainsi que les fiches de sécurité relatives au couple réactif $KAl(SO_4)_2/H_2O$ sont présentés à l'annexe en question.

Le sel réactif utilisé lors de tous les essais a été acheté au près d'Oker-Chemie GMBH, Il a été réceptionné sous sa forme 12-hydratée avec une pureté massique de 99%.

7.6.1. Données physico-chimiques

	Etat	$KAl(SO_4)_2$	$KAl(SO_4)_2, 3H_2O$	$KAl(SO_4)_2, 12H_2O$
Masse molaire (kg/mol)	-	0,2582	0,3123	0,4744
Masse volumique (kg/m ³)	-	-	2892 ^W	1757 ^W
Capacité calorifique (J/mol·K)	Solide	192,97 ^W	-	651,03 ^W
Enthalpie de réaction (J/mol _v)	-	-	44235 ^S	
Enthalpie de formation (J/mol)	Solide	-2470200 ^W	-3381100 ^W	-6061800 ^W
Enthalpie libre de formation (J/mol)	Solide	-2240000 ^W	-2974500 ^W	-5141000 ^W
Entropie molaire de référence (J/mol·K)	Solide	204,6 ^W	314 ^W	687,4 ^W
Entropie de formation (J/mol·K)	Solide	-	-	109,8 ^S
Température de fusion (K)	-	-	-	366,15 ^H

Tableau 63 : Principales données thermodynamiques de l'alun de potassium (Annexe).

Avec: ^H [Handbook 1978], ^W [Wagman 1982], ^S [Stitou 2010], A noter que les valeurs de [Wagman 1982] sont données à 25°C et 1 bar.

7.6.2. Coefficient stœchiométrique

7.6.2.1. Données expérimentales

Le [Tableau 64] présent les variations de masse enregistrées lors des déshydratations sur l'alun de potassium ainsi que les coefficients stœchiométrique correspondant à chaque fois à la variation de masse.

Essai	Masse max, (kg)	Masse min, (kg)	Δm (kg)	v (s.u.)
Série 1, flux descendant				
d1	16,7	25,8	9,1	9,58
d2	16,9	25,85	8,95	9,43
d3	16,95	26	9,05	9,53
d4	16,9	26,05	9,15	9,64
d7	17,15	25,95	8,8	9,27
d8	17,3	24,85	7,55	7,95
d11	16,8	25,95	9,15	9,64
d12	16,85	25,75	8,9	9,37
d13	17,5	25,2	7,7	8,11
d14	17,55	25,8	8,25	8,69
d15	17,5	25,8	8,3	8,74
d17	22,75	31,4	8,65	9,11
d18	23,15	30,75	7,6	8,11
Série 1, flux ascendant				
d19	23,3	30,95	7,65	8,06
d20	23,2	31,35	8,15	8,5
Série 2				
d22	12,85	22,15	9,3	9,80
d23	13	22,15	9,15	9,64
d24	13,1	22,05	8,95	9,43
d25	12,9	21,8	8,9	9,38
Série 3				
d27	42,8	50,4	7,6	8,00
d28	42,7	50,8	8,1	8,53

Tableau 64 : Variation de masse durant les essais de déshydratation d'alun et coefficient stœchiométrique correspondant à chaque variation de masse (Annexe).

Annexes

Le [Tableau 65] présentent les variations de masse enregistrées lors des hydratations sur l'alun de potassium ainsi que les coefficients stœchiométrique correspondant à chaque fois à la variation de masse.

Essai	Masse min, (kg)	Masse max, (kg)	Δm (kg)	v (s.u.)
Série 1, flux descendant				
h1	16,7	24,75	8,05	8,48
h2	16,9	25,95	9,05	9,53
h3	17	26,15	9,15	9,64
h4	16,9	25,65	8,75	9,22
h7	17,1	25,9	8,8	9,27
h8	17,45	24,75	7,3	7,69
h10	18,35	26,15	7,8	8,22
h11	17,25	25,8	8,55	9,00
h12	17,25	24,95	7,7	8,11
h13	17,8	25,5	7,7	8,11
h16	25,15	31,25	6,1	6,42
h17	23,25	30,65	7,4	7,79
h18	23,7	30,65	6,95	7,32
Série 1, flux ascendant				
h19	24,05	31,3	7,25	7,63
h20	23,65	31,1	7,45	7,85
Série 2				
h22	13,25	22,25	9	9,48
h23	13,45	22,05	8,6	9,06
h24	13,35	22,7	9,35	9,85
Série 3				
d27	43,1	50,7	7,6	8,00
d28	42,8	50,6	7,8	8,22

Tableau 65 : Variation de masse durant les essais d'hydratation d'alun et coefficient stœchiométrique correspondant à chaque variation de masse (Annexe).

7.6.2.2. Données de PROMES

Les données mesurées par les équipes de PROMES sur l'alun de potassium et présentées [Stitou 2010] sont disponibles ci-dessous. Ces essais ont révélé un coefficient stœchiométrique de 9,2 et 9,6 mol d'eau.

TESTS ALUN de POTASSIUM $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

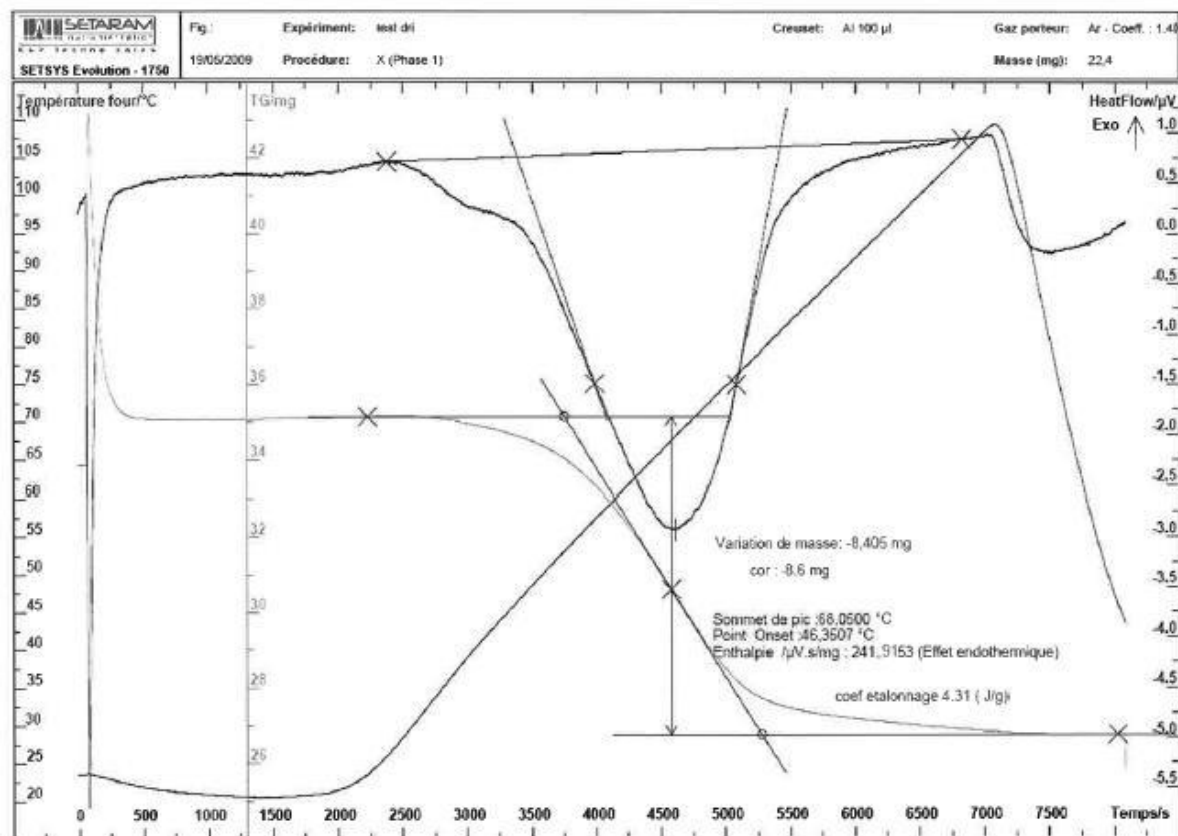
2 échantillons testés :

appareil TGA-DSC (Setsys Ev 1750)

test 1 : 22.4mg
rampe montée 1 K/mn de 20 à 105°C

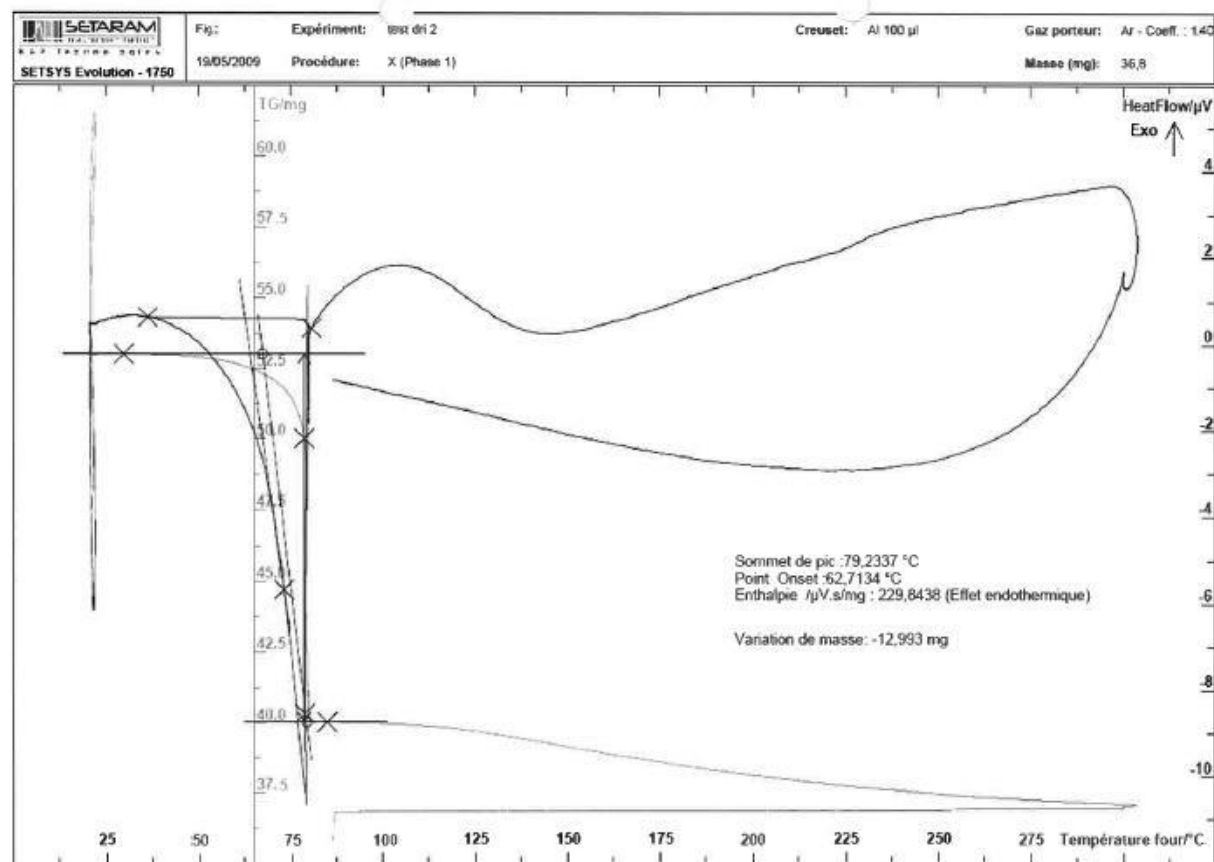
test 2 : 36.8mg
rampe montée de 5 K/mn de 20 à 80°C
palier 30mn
rampe de 10 K/mn de 80 à 300°C

Annexes



- Perte de masse 8.6 mg ($m_0 = 22.4$) (perte de 9.6 moles de H_2O)
- $\Delta H = 1043$ J/g échantillon (495 kJ/mole sel hydrate perdant 9.6 moles H_2O)
- $\Delta H = 51$ kJ/moles H_2O (DATA Payrré : 57 kJ/mole - Calcul Thermo : 57.5 (12-0))

Annexes



- Perte de masse 13 mg ($m_0 = 36.8$) (perte de 9.2 moles de H_2O)
- $\Delta H = 990$ J/g échantillon (469 kJ/mole sel hydraté perdant 9.2 moles H_2O)
- $\Delta H = 51$ kJ/moles H_2O (DATA Payré : 57 kJ/mole - Calcul Thermo : 57.5 (12-0))

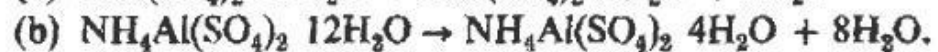
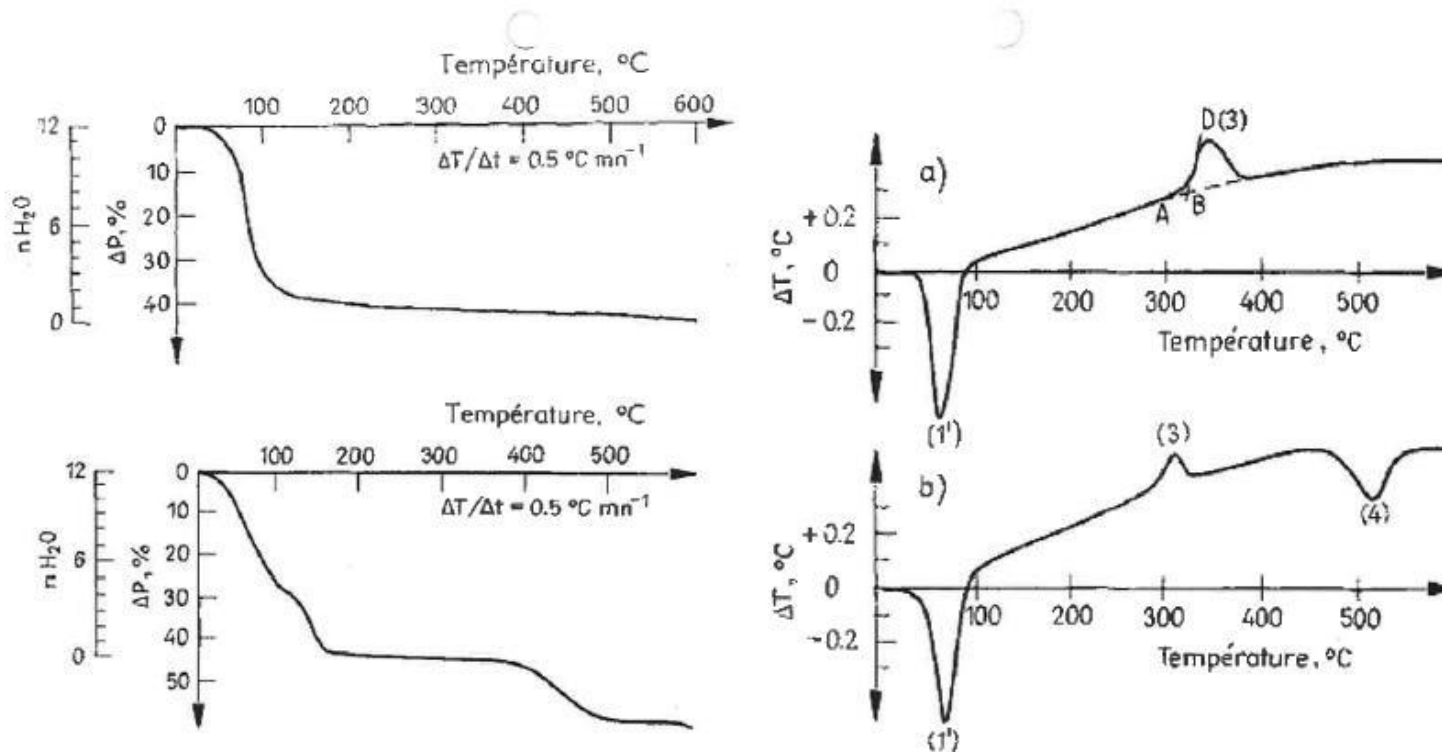
Annexes

7.6.2.3. Autres données

Les données mesurées par [Harmelin 1969] concernant la réaction d'alun de potassium sont présentées ci-dessous, Ces essais révèlent un coefficient stœchiométrique de 9 mol d'eau.

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Réaction étudiée	Surface du pic d'A.T.D.		ΔH_1 cal · 10 ⁻³	ΔH_2 kcal/ mole d'alun	ΔH_3 kcal/ mole H ₂ O	
			mg	μV · mn				
alun Al—K	0.70 ₀	pic (1')	186	88	14.2	96	10.7	11.5 (48.1 kJ/mole)
	0.82 ₅	pic (1')	225	104	16.7	96	10.7	
	2.85 ₀	pic (1')	479	444	71.4	119	13.2	
alun Al—NH ₄	1.00 ₀	pic (1')	325	147	23.7	107	13.4	12.9 (54 kJ/mole)
	1.30 ₅	pic (1')	406	180	29.0	101	12.6	
	3.50 ₅	pic (1')	552	494	79.6	103	12.9	

ΔH_1 : variation d'enthalpie correspondant à la déshydratation de la prise d'essai; ΔH_2 : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'alun; ΔH_3 : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'eau.



7.6.3. Fiche de sécurité du produit


La fiche de sécurité du réactif est donnée par la suite.


Annexes


Fiche de sécurité du $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 12-hydraté

SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006					
POTASSIUM ALUM					
Version 1.1	Revision Date 17.11.2008	Print Date 27.11.2008			
1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING					
Product information					
Trade name	: POTASSIUM ALUM				
Use of the Substance/Preparation	: Synthetic tanning agent, Starting product for pharmaceutical active principle, Flocculating agent				
Company	: OKER-CHEMIE GMBH Im Schleeke 77 38642 Goslar Germany				
Telephone	: +49 (0)53 21 - 7 51-34 15				
E-mail address	: infoSDS@hccstarck.com				
Responsible Department	: Corporate HSEQ & SIS - Product Safety				
Emergency telephone	: +49(0)551/19240				
2. HAZARDS IDENTIFICATION					
Classification					
No classification					
3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS					
Chemical nature					
Substance					
Hazardous components					
Chemical Name	CAS-No.	EC-No.	Symbol(s)	R-phrases(s)	Concentration [%]
Aluminium potassium sulfate dodecahydrate	7784-24-9	233-141-3			>= 99
4. FIRST AID MEASURES					
If inhaled	: Remove to fresh air. If symptoms persist, call a physician.				
In case of skin contact	: Wash off with soap and water. If skin irritation occurs, seek medical advice/attention.				
In case of eye contact	: Rinse with plenty of water. If eye irritation persists, consult a specialist.				
If swallowed	: Clean mouth with water and drink afterwards plenty of water. Obtain medical attention.				
000010004845		1/5		OCG_GB (EN)	

SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006		
POTASSIUM ALUM		
Version 1.1	Revision Date 17.11.2008	Print Date 27.11.2008
5. FIRE-FIGHTING MEASURES		
Suitable extinguishing media	: Extinguishing methods depends upon fire in vicinity poses. The product itself does not burn.	
Extinguishing media which shall not be used for safety reasons	: None known.	
Special exposure hazards arising from the substance or preparation itself, combustion products, resulting gases	: sulfuric oxides (SOx) - Toxic, Corrosive	
Special protective equipment for fire-fighters	: In the event of fire, wear self-contained breathing apparatus.	
Additional advice	: None known.	
6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES		
Personal precautions	: Avoid formation and deposition of dust. Use personal protective equipment.	
Environmental precautions	: Do not flush into surface water or sanitary sewer system.	
Methods for cleaning up	: Use mechanical handling equipment. Avoid dust formation. Fill into labelled, sealable containers.	
7. HANDLING AND STORAGE		
Handling		
Advice on safe handling	: Avoid dust formation. Ensure adequate ventilation and, if necessary, exhaust ventilation when handling or transferring the product. Ensure that the occupational exposure limit value/s (OEL) and/or other limit values are complied with.	
Advice on protection against fire and explosion	: No special precautions required.	
Storage		
Requirements for storage areas and containers	: Comply with the directives governing water law	
Further information on storage conditions	: Store in tightly closed containers in a dry place.	
000010004845	2/5	OCG_GB (EN)

SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006		
POTASSIUM ALUM		
Version 1.1	Revision Date 17.11.2008	Print Date 27.11.2008
8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION Exposure Limit Values Aluminium salts, soluble; CAS-No.: 7784-24-9 Basis : EH40 (UK) Threshold limits TWA : 2 mg/m ³ STEL : — Note : — Aluminium potassium sulfate dodecahydrate; CAS-No.: 7784-24-9 Basis : 2006/15/EC Note : No limit value established. Personal protective equipment Respiratory protection : Respiratory protective device with particle filter EN 143 Hand protection : Glove material: Butyl-rubber, Natural rubber, Nitrile rubber The data about break through time/strength of material is not valid for undissolved solids/dust. Eye protection : Safety glasses Body Protection : Protective suit General protective measures : Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Keep working clothes separately.		
9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES Appearance Form : crystalline Color : white Odor : odorless Safety data pH : 3 – 3,5 at 100 g/l at 20 °C Change in physical state - Melting point/range : 90 °C Bulk density : approx. 1.000 kg/m ³ Solubility		
000010004845	3/5	OCG_GB (EN)

SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006		
POTASSIUM ALUM		
Version 1.1	Revision Date 17.11.2008	Print Date 27.11.2008
• Water solubility	: approx. 105 g/l at 20 °C	
10. STABILITY AND REACTIVITY		
Conditions to avoid	: None known.	
Materials to avoid	: None known.	
Thermal decomposition	: > 400 °C	
Hazardous decomposition products	: Sulphur oxides	
11. TOXICOLOGICAL INFORMATION		
No toxicology information is available.		
12. ECOLOGICAL INFORMATION		
No information on ecology is available.		
13. DISPOSAL CONSIDERATIONS		
Product	: The Federal, regional and local rules and regulations governing disposal must be complied with.	
	: This product cannot be classified with disposal identification key acc. to the EU disposal directives as a classification results from the intended utilisation purpose of the consumer	
Packaging	: Packaging that is not contaminated and has been cleaned can be recycled.	
14. TRANSPORT INFORMATION		
Land transport ADR/RID Not dangerous goods		
Air transport ICAO-TI/ATA-DGR Not dangerous goods		
Sea transport IMDG Not dangerous goods		
15. REGULATORY INFORMATION		
Labelling according to EC Directives		
000010004845	4/5	OCG_GB (EN)

SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006		
POTASSIUM ALUM		
Version 1.1	Revision Date 17.11.2008	Print Date 27.11.2008
Directive 67/548/EEC No labeling required		
National legislation Major Accident Hazard Legislation : 96/82/EC Annex I Number: Is not subject to the Seveso II Directive.		
16. OTHER INFORMATION Further information The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text. The above details do not imply any guarantee concerning composition, properties or performance. Changes since the last version are highlighted in the margin. This version replaces all previous versions.		
000010004845	5/5	OCG_GB (EN)

7.7. Annexe : Le couple réactif $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$

Les données physico-chimiques ainsi que les fiches de sécurité relatives au couple réactif $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont présentés à l'annexe en question.

Le sel réactif utilisé lors de tous les essais a été acheté au près d'Alfa Aesar, Il a été réceptionné sous sa forme 6-hydratée avec une pureté massique de 99%.



	Etat	SrBr_2	$\text{SrBr}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrBr}_2, 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (kg/mol)	-	0,2474	0,2654	0,3555
Masse volumique (kg/m ³)	-	4216 ^P / 3700 ^H	3480 ^H / 3601 ^W	2390 ^H / 2385 ^W
Volume molaire (m ³ /mol)	-	6,6865·10 ^{-5H}	7,6264·10 ^{-5H}	1,4874·10 ^{-4H}
Capacité calorifique (J/mol·K)	Solide	79,55 ^P / 75,3 ^H	121 ^P / 120,9 ^W	344 ^P / 343,5 ^W
Enthalpie de réaction (J/mol _v)	-	-	67400 ^L / 58000 ^L	
Enthalpie de formation (J/mol)	Solide	-716000 ^P / -718000 ^R	-1033302 ^P / -1032611 ^H / -1031400 ^W	-2530502 ^P / -2531002 ^H / -2531300 ^W
	Liquide	-705000 ^R	-	-
Enthalpie de fusion (J/mol)	-	20100 ^P	-	-
Enthalpie libre de formation (J/mol)	Solide	-	-954300 ^W	-2174100 ^W
Entropie molaire de référence (J/mol·K)	Solide	-	180 ^W	406 ^W
Entropie de fusion (J/mol·K)	-	22 ^P	-	-
Entropie de formation (J/mol·K)	Solide	142 ^P / 135,1 ^H	-	175 ^L
	Liquide	154,84 ^R	-	-
Température de fusion (K)	-	916,15 ^P	618 ^P	361 ^P / 361,15 ^H
Température d'ébullition (K)	-	1655 ^H	-	-

Tableau 66 : Principales données thermodynamiques du bromure de strontium (Annexe).

Avec: ^P [Pascal 1958], ^H [Handbook 1978], ^W [Wagman 1982], ^L [Lahmidi 2005], ^R [Rambaud 2009], à noter que les valeurs de [Wagman 1982] sont données à 25°C et 1 bar.

Les fiches de sécurité des réactifs sont données par la suite.

Fiche de sécurité du SrBr₂ 6-hydraté

Fiche technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31		Page : 1/3
Date d'impression : 31.03.2010 Révision: 31.03.2010		
1 Désignation du produit, de la préparation et de la société Identification de la substance ou de la préparation Nom du produit : Strontium bromide hexahydrate Code du produit : B22553 Producteur/fournisseur : Alfa Aesar GmbH & Co.KG Zeppelinstrasse 7 D-76185 Karlsruhe / Germany E-mail: gcat@matthey.com www.alfa-chemical.com Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit Renseignements en cas d'urgence : Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Center Mainz www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240		
2 Identification des dangers Principaux dangers:  Xi Irritant Indications particulières sur le danger pour l'homme et l'environnement: R 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Système de classification: H315 - Santé (effets aigus) = 1 H319 - Irritation des yeux = 2 H335 - Peut irriter les voies respiratoires = 1 H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques = 1 Système d'identification: H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques = 1 Éléments d'étiquetage SGH:  Attention Prévention: H315 - Provoque une irritation cutanée. Intervention: H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. H335 - Peut irriter les voies respiratoires. P280 Porter des gants de protection. P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.		
3 Composition/informations sur les composants Nom chimique usuel (ou nom générique): Strontium bromide hexahydrate (CAS# 7789-53-9) Désignation (No. CAS): Code(s) d'identification: 233-969-5 No. EINECS:		
4 Premiers secours après inhalation : Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si nécessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin. après contact avec la peau : Demander immédiatement conseil à un médecin. Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer. après contact avec les yeux : Demander immédiatement conseil à un médecin. Laver avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin. après ingestion : Demander immédiatement conseil à un médecin.		
5 Mesures de lutte contre l'incendie Moyens d'extinction: Adapter les mesures de protection dans la lutte contre l'incendie à l'environnement. Dangers particuliers dus au produit, à ses produits de combustion ou aux gaz dégagés : Peut être dégagé en cas d'incendie : Fumée d'oxyde métallique Bromure d'hydrogène (HBr) Équipement spécial de sécurité : Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant Porter un vêtement de protection totale		
6 Mesures à prendre en cas de rejet accidentel Les précautions individuelles: Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées. Veiller à une aération suffisante. Mesures pour la protection de l'environnement : Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire. Assurer une aération suffisante. Méthodes de nettoyage/réparation : Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7. Indications complémentaires : Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8. Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13.		
7 Manipulation et stockage Manipulation : Précautions à prendre pour la manipulation: Tenir les emballages hermétiquement fermés. Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés. Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail. Préventions des incendies et des explosions: Le produit n'est pas combustible. Stockage : Aucune exigence particulière. Exigences concernant les lieux et contenants de stockage : Ne pas conserver avec de l'eau. Ne pas conserver avec les agents d'oxydation. Stocker à l'abri de bases fortes. Indications concernant le stockage commun : Autres indications sur les conditions de stockage : Le produit est hygroscopique. Tenir les emballages hermétiquement fermés. Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés. Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau.		

Fiche technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31		Page : 2/3
Date d'impression : 31.03.2010		Révision: 31.03.2010
Nom du produit Strontium bromide hexahydrate		
(suite de la page 1)		
8 Contrôle de l'exposition/protection individuelle		
Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques : Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 33 mètres par minute.		
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail : néant		
Indications complémentaires : Aucune donnée		
Équipement de protection individuel : Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.		
Mesures générales de protection et d'hygiène : Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés. Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.		
Protection respiratoire : Éviter tout contact avec les yeux et avec la peau. Protection respiratoire en cas de fortes concentrations.		
Protection des mains : Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage.		
Matériau des gants : Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.		
Temps de pénétration du matériau des gants : Gants étanches non déterminé		
Protection des yeux : Lunettes de protection. Protection du visage		
Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.		
9 Propriétés physiques et chimiques		
Indications générales.		
Forme : cristallin		
Couleur : blanc		
Odeur : inodore		
Modification d'état		
Point de fusion : non déterminé		
Point d'ébullition : non déterminé		
Température et début de la sublimation : non déterminé		
Température d'inflammation : Non déterminé		
Température de décomposition : Non déterminé		
Danger d'explosion : Le produit n'est pas explosif.		
Limites d'explosivité :		
inférieure : Non déterminé		
supérieure : Non déterminé		
Pression de vapeur : Non déterminé		
Densité à 20°C : 2,386 g/cm³		
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20°C : 2850 g/l		
10 Stabilité et réactivité		
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.		
Substances à éviter : Eau/humidité, Agents d'oxydation, Bases		
Réactions dangereuses : Aucune réaction dangereuse connue		
Produits de décomposition dangereux : Fumée d'oxyde métallique, Bromure d'hydrogène		
11 Informations toxicologiques		
Toxicité aiguë : Irite la peau et les muqueuses.		
Effet primaire d'irritation de la peau : Effet d'irritation.		
des yeux : Aucun effet de sensibilisation connu.		
Sensibilisation : D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.		
Indications toxicologiques complémentaires : Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérogènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.		
12 Informations écologiques		
Autres Indications écologiques :		
Indications générales : Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant. Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations. Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.		
13 Considérations relatives à l'élimination		
Produit : Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.		
Recommandation : Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales. Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée.		
Emballages non nettoyés : Evacuation conformément aux prescriptions légales.		
Recommandation :		

Fiche technique de sécurité
 selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 31.03.2010

Révision: 31.03.2010

Nom du produit **Strontium bromide hexahydrate**

(suite de la page 2)

14 Prescriptions de transport

Transport par terre ADR/RID et GGV/IGGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) (transfrontalier/domestique) :	
Classe ADR/RID-GGV/IGGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) :	Aucun(e)
Transport maritime IMDG/IGGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - mer) :	
Classe IMDG/IGGVE :	Aucun(e)
Polluant marin :	Non
Transport aérien ICAO-TI et IATA-DGR :	
Classe ICAO/IATA :	Aucun(e)

Indications complémentaires de transport : Pas de produit dangereux d'après les dispositions ci-dessus

15 Informations réglementaires

Marquage selon les directives CEE :

Lettre d'identification et caractérisation de danger du produit :



Xi Irritant

Phrases R : 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

Phrases S : 26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
37 Porter des gants appropriés.

Prescriptions nationales :

Indications sur les restrictions de travail : Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes.
Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.

Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant

16 Autres données

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche technique : Département pour la Santé, la Sécurité et l'Environnement


Contact :

Acronymes et abréviations:

Zachariah Holt
 ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route
 RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer
 IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
 IATA: International Air Transport Association
 IATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA)
 ICAO: International Civil Aviation Organization
 ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO)
 GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
 EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
 CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
 HMIS: Hazardous Materials Identification System (USA)

F

Fiche de sécurité du SrBr₂ anhydre

Fiche technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31		Page : 1/3
Date d'impression : 31.03.2010		Révision: 31.03.2010
1 Désignation du produit, de la préparation et de la société Identification de la substance ou de la préparation Nom du produit : Strontium bromide, anhydrous Code du produit : 16751 Producteur/fournisseur : Alfa Aesar GmbH & Co.KG Zeppelinstrasse 7 D-76185 Karlsruhe / Germany E-mail: gcat@matthey.com www.alfa-chemcat.com Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit Renseignements en cas d'urgence : Gifnotruf Universität Mainz / Poison Information Center Mainz www.gifinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240		
2 Identification des dangers Principaux dangers:  Xi Irritant Indications particulières sur le danger pour l'homme et l'environnement: R 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Système de classification: H315 - Provoque une irritation cutanée. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. H335 - Peut irriter les voies respiratoires. P280 Porter des gants de protection. P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. Éléments d'étiquetage 09H Prévention: Intervention:		
3 Composition/informations sur les composants Nom chimique usuel (ou nom générique): Strontium bromide (CAS# 10476-81-0) Désignation (No. CAS): Code(s) d'identification: No. EINECS: 233-969-5 Indications complémentaires: Ampoules sous argon		
4 Premiers secours après inhalation : Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si nécessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin. après contact avec la peau : Demander immédiatement conseil à un médecin. après contact avec les yeux : Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer. après ingestion : Demander immédiatement conseil à un médecin. Demander immédiatement conseil à un médecin. Demander immédiatement conseil à un médecin.		
5 Mesures de lutte contre l'incendie Moyens d'extinction: Adapter les mesures de protection dans la lutte contre l'incendie à l'environnement. Dangers particuliers dus au produit, à ses produits de combustion ou aux gaz dégagés : Peut être dégagé en cas d'incendie : Fumée d'oxyde métallique Bromure d'hydrogène (HBr) Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant Porter un vêtement de protection totale		
6 Mesures à prendre en cas de rejet accidentel Les précautions individuelles: Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées. Mesures pour la protection de l'environnement: Veiller à une aération suffisante. Méthodes de nettoyage/récupération: Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire. Indications complémentaires: Assurer une aération suffisante. Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7 Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8 Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13		
7 Manipulation et stockage Manipulation : Précautions à prendre pour la manipulation: Tenir les emballages hermétiquement fermés. Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés. Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail. Préventions des incendies et des explosions: Le produit n'est pas combustible. Stockage : Exigences concernant les lieux et contenants de stockage : Aucune exigence particulière. Indications concernant le stockage commun : Ne pas conserver avec les agents d'oxydation. Stocker à l'abri de bases fortes. Ne pas conserver avec de l'eau. Autres indications sur les conditions de stockage : Conserver dans le gaz inerte sec. Le produit est hygroscopique. Tenir les emballages hermétiquement fermés. Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés. Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau.		

Fiche technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 31.03.2010

Révision: 31.03.2010

Nom du produit **Strontium bromide, anhydrous**

(suite de la page 1)

8 Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques :	Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 33 mètres par minute.
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :	néant
Indications complémentaires :	Aucune donnée
Équipement de protection individuel :	Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.
Mesures générales de protection et d'hygiène :	Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés. Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail. Éviter tout contact avec les yeux et avec la peau.
Protection respiratoire :	Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Protection des yeux :	Lunettes de protection.
Protection du corps :	Protection du visage. Vêtements de travail protecteurs.

9 Propriétés physiques et chimiques

Indications générales.	
Forme :	granulés
Couleur :	incolor
Odeur :	inodore
Modification d'état	
Point de fusion :	643°C
Point d'ébullition :	non déterminé
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Point d'éclair :	non applicable
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non déterminé
Densité à 20°C :	4,216 g/cm³
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20°C :	2000 g/l

10 Stabilité et réactivité

Décomposition thermique / conditions à éviter :	Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
Substances à éviter :	Agents d'oxydation Eau/humidité Bases
Réactions dangereuses	Aucune réaction dangereuse connue
Produits de décomposition dangereux :	Bromure d'hydrogène Fumée d'oxyde métallique

11 Informations toxicologiques

Toxicité aiguë :	
Effet primaire d'irritation de la peau :	Irrite la peau et les muqueuses.
des yeux :	Effet d'irritation.
Sensibilisation :	Aucun effet de sensibilisation connu.
Indications toxicologiques complémentaires :	D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue. Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérogènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.

12 Informations écologiques

Autres Indications écologiques :	
Indications générales :	Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations. Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.


13 Considérations relatives à l'élimination

Produit :	
Recommandation :	Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée. Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux. Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Emballages non nettoyés :	
Recommandation :	Evacuation conformément aux prescriptions légales.

14 Prescriptions de transport

Transport par terre ADR/RID et GGV3/GGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) (transfrontalière/domestique) :	
Classe ADR/RID-GGV3/E (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) :	Aucune
Transport maritime IMDG/GGV3ee (ordonnance sur le transport de produits dangereux - mer) :	
Classe IMDG/GGV3mer :	Aucune

(suite page 3)

Fiche technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31		Page : 3/3
Date d'impression : 31.03.2010		Revision: 31.03.2010
Nom du produit Strontium bromide, anhydrous		
		(suite de la page 2)
Polluant marin :	Non	
Transport aérien ICAO-TI et IATA-DGR :	Aucun(e)	
Classe ICAO/IATA :		
Indications complémentaires de transport : Pas de produit dangereux d'après les dispositions ci-dessus		
15 Informations réglementaires		
Marquage selon les directives CEE :		
Lettre d'identification et caractérisation de danger du produit :		
	 Xi Irritant	
Phrases R :	36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.	
Phrases S :	26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. 36 Porter un vêtement de protection approprié.	
Prescriptions nationales :		
Indications sur les restrictions de travail : Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes. Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.		
Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant		
16 Autres données		
Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.		
Service établissant la fiche technique : Département pour la Santé, la Sécurité et l'Environnement		
Contact : Zachariah Holt		
Acronymes et abréviations:		
<small> ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods IATA: International Air Transport Association IATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA) ICAO: International Civil Aviation Organization ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO) GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society) HMIS: Hazardous Materials Identification System (USA) </small>		

7.8. Annexe : Calcul de l'efficacité de la réaction sur l'humidité absolue pour les essais effectués avec le bromure de strontium

L'annexe en question présente le calcul de l'efficacité de la réaction sur l'humidité absolue pour les essais effectués avec le bromure de strontium dans le cas des hydratations [Figure 126] et dans le cas des déshydratations [Figure 127].

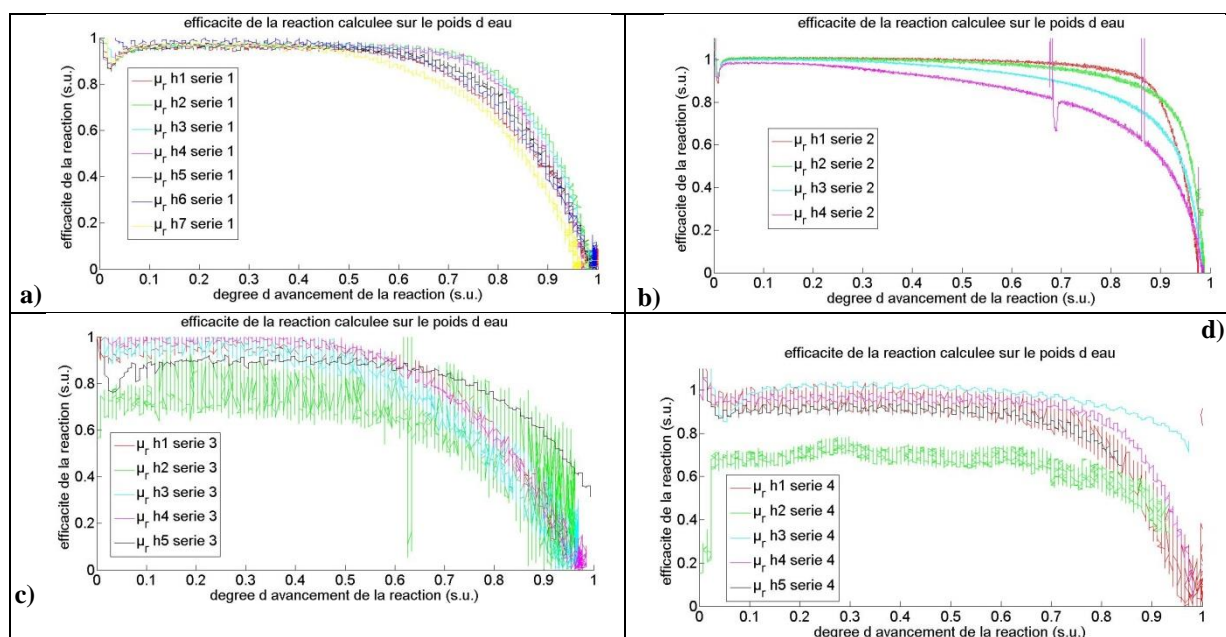


Figure 126 : Efficacité de la réaction en hydratation calculée sur l'humidité absolue pour les séries des tests (Annexe) : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série (Annexe).

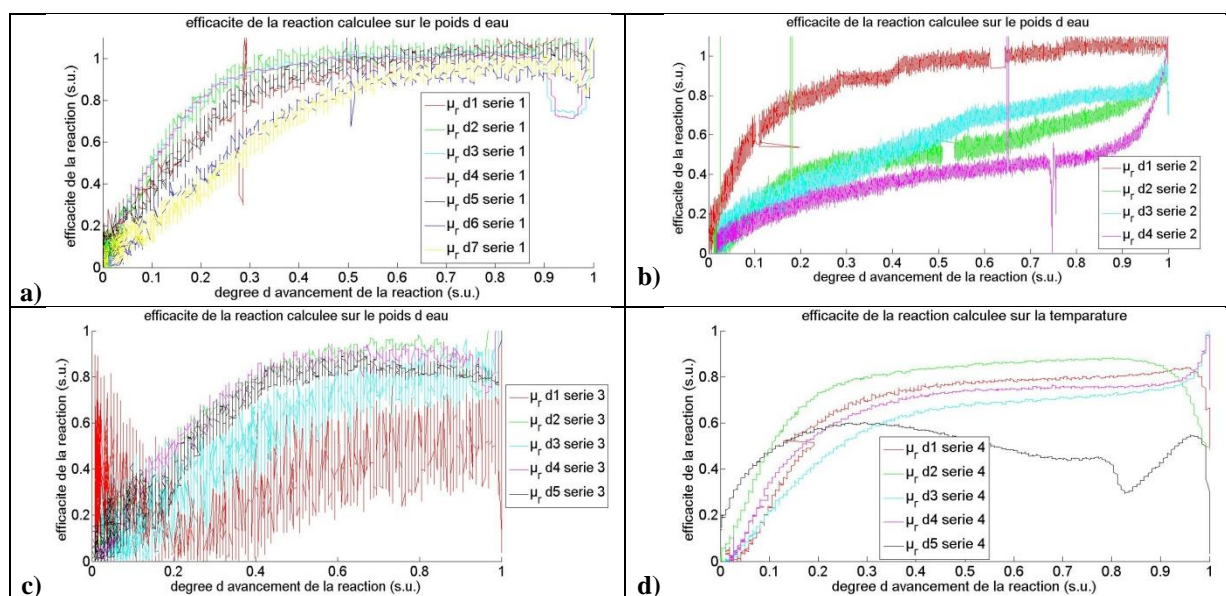


Figure 127 : Efficacité de la réaction en déshydratation calculée sur l'humidité absolue pour les séries des tests (Annexe) : a) pour la première série ; b) pour la deuxième série ; c) pour la troisième série ; d) pour la quatrième série (Annexe).

7.9. Annexe : Porosité, épaisseur du lit, perméabilité et densité énergétique

Les valeurs mesurées de l'épaisseur du lit, de la porosité, de la perméabilité et de la densité énergétique du lit de sel pour les essais avec le bromure e strontium sont présentées ici.

	Etat du sel	Epaisseur du lit (cm)	Porosité (s.u.)	Perméabilité (m ²)	Densité énergétique (kWh/m ³)
1	Préparation-Hydraté	3,7	0,56	$7,50 \cdot 10^{-10}$	277,20
2	Déshydraté	3,4	0,76	$8,00 \cdot 10^{-10}$	294,48
3	Hydraté	4,6	0,64	$1,05 \cdot 10^{-09}$	226,80
4	Déshydraté	4,1	0,80	$1,21 \cdot 10^{-09}$	245,49
5	Hydraté	5,2	0,69	$9,90 \cdot 10^{-10}$	195,30
6	Déshydraté	4,7	0,83	$1,09 \cdot 10^{-09}$	208,67
7	Hydraté	5,6	0,71	$9,57 \cdot 10^{-10}$	182,70
8	Déshydraté	5	0,84	$9,25 \cdot 10^{-10}$	196,39
9	Hydraté	6	0,73	$7,74 \cdot 10^{-10}$	170,10
10	Déshydraté	5	0,84	$1,06 \cdot 10^{-09}$	196,39
11	Hydraté	6,2	0,74	$7,25 \cdot 10^{-10}$	163,80
12	Déshydraté	5,5	0,85	$1,05 \cdot 10^{-09}$	184,12
13	Hydraté	6,4	0,74	$6,66 \cdot 10^{-10}$	163,80
14	Déshydraté	5,4	0,85	$9,68 \cdot 10^{-10}$	184,12
15	Hydraté	6,7	0,76	$5,59 \cdot 10^{-10}$	151,20

Tableau 67 : Epaisseur, porosité et perméabilité de la première série d'essais (Annexe).

	Etat du sel	Epaisseur du lit (cm)	Porosité (s.u.)	Perméabilité (m ²)	Densité énergétique (kWh/m ³)
1	Préparation-Hydraté	12	0,45	$3,27 \cdot 10^{-10}$	346,50
2	Déshydraté	11,7	0,72	$3,70 \cdot 10^{-10}$	343,56
3	Hydraté	14	0,53	$4,55 \cdot 10^{-10}$	296,10
4	Déshydraté	13,8	0,77	$6,85 \cdot 10^{-10}$	282,21
5	Hydraté	15,1	0,57	$3,59 \cdot 10^{-10}$	270,90
6	Déshydraté	14,5	0,78	$8,17 \cdot 10^{-10}$	269,94
7	Hydraté	16	0,59	$3,99 \cdot 10^{-10}$	258,30
8	Déshydraté	15,7	0,79	$1,21 \cdot 10^{-09}$	257,67
9	Hydraté	17,3	0,62	$3,30 \cdot 10^{-10}$	239,40

Tableau 68 : Epaisseur, porosité et perméabilité de la deuxième série d'essais (Annexe).

Annexes

	Etat du sel	Epaisseur du lit (cm)	Porosité (s.u.)	Perméabilité (m ²)	Densité énergétique (kWh/m ³)
1	Préparation-Hydraté	3,4	0,52	$1,15 \cdot 10^{-09}$	302,40
2	Déshydraté	3,2	0,75	$1,05 \cdot 10^{-09}$	306,75
3	Hydraté	5	0,67	$1,70 \cdot 10^{-09}$	207,90
4	Déshydraté	-	-	-	-
5	Hydraté	6	0,73	$2,39 \cdot 10^{-09}$	170,10
6	Déshydraté	4,4	0,82	$3,13 \cdot 10^{-09}$	220,86
7	Hydraté	-	-	-	-
8	Déshydraté	5,2	0,84	$3,18 \cdot 10^{-09}$	196,32
9	Hydraté	6,1	0,73	$3,13 \cdot 10^{-09}$	170,10
10	Déshydraté	5,3	0,85	$2,77 \cdot 10^{-09}$	184,05
11	Hydraté (après mise en solution)	-	-	-	-

Tableau 69: Epaisseur, porosité et perméabilité de la troisième série d'essais (Annexe).

	Etat du sel	Epaisseur du lit (cm)	Porosité (s.u.)	Perméabilité (m ²)	Densité énergétique (kWh/m ³)
1	Préparation-Hydraté	3,6	0,55	$1,14 \cdot 10^{-09}$	283,50
2	Déshydraté	3,4	0,76	$1,07 \cdot 10^{-09}$	294,48
3	Hydraté	4,8	0,66	$1,60 \cdot 10^{-09}$	214,20
4	Déshydraté	4,7	0,83	$1,49 \cdot 10^{-09}$	208,59
5	Hydraté	6,6	0,75	$1,76 \cdot 10^{-09}$	157,50
6	Déshydraté	5,1	0,84	$2,44 \cdot 10^{-09}$	196,32
7	Hydraté (après mise en solution)	4,4	0,63	$1,20 \cdot 10^{-09}$	233,10
8	Déshydraté	4,3	0,81	$1,25 \cdot 10^{-09}$	233,13
9	Hydraté	4	0,59	$8,37 \cdot 10^{-10}$	245,70
10	Déshydraté	4,2	0,81	-	-
11	Hydraté	4,2	0,61	-	-

Tableau 70: Epaisseur, porosité et perméabilité de la quatrième série d'essais (Annexe).

Références bibliographiques

[Abedin 2011]

Abedin A.H., Rosen M.

A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems

The Open Renewable Energy Journal, 2011.

[Abedin 2012a]

Abedin A.H., Rosen M.

Closed and open thermochemical energy storage: Energy-and-exergy-based comparisons.

Energy, Volume 41, 2012.

[Abedin 2012b]

Abedin A.H., Rosen M.

Assessment of a closed thermochemical energy storage using energy and exergy methods

Applied Energy, Volume 93, 2012.

[ADEME 2012]

Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

L'efficacité énergétique des bâtiments, contexte et enjeux.

Site internet : <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12846> (accès le 10/09/2013)

[Archie 1942]

Archie G.E.

The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.

Petrol. Tech., 1, 55-62, 1942.

[Aristov 1996a]

Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia, G.

Selective water sorbents for multiple applications, 1. CaCl₂ confined in mesopores of silica gel: Sorption properties.

Reaction Kinetics and Catalysis Letters 59 (2), pp. 325-333, 1996.

[Aristov 1996b]

Aristov, Yu.I., Tokarev, M.M., Restuccia, G., Cacciola, G.,

Selective water sorbents for multiple applications, 2. CaCl₂ confined in micropores of silica gel: Sorption properties.

Reaction Kinetics and Catalysis Letters 59 (2), pp. 335-342, 1996.

[ASHRAE 1997]

ASHRAE

ASHRAE Fundamentals Handbook (SI), CHAPTER 6 PSYCHOMETRICS.

1997.

[Atkins 1994]

Atkins, P.W.,

Références bibliographiques

Physical Chemistry, 5th edition.
Oxford university press, 1994.

[Avrami 1939]

Avrami M.,

J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103; 8 (1940) 212; 9 (1941) 177.

[Bales 2008]

Bales C., Nordlander S.

TCA evaluation-Lab measurements modeling and system simulation.
IAESHC task 32 report B3 of subtask B, 2008.

[Barrow 1976]

Barrow, G.M.,

Chimie Physique, TOME II, Cinétique chimique, Etats condensés de la matière, Equilibres, Electrolytes.
MASSON 1976.

[Berthiaud 2007]

Berthiaud, J.

Transport de chaleur à longue distance par procédé thermochimique.
Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 2007.

[Bertsch 2009]

Bertsch F., Mette B., Asenbeck S., Kerskes H., Müller-Steinhagen H.,

Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions.
Proceedings d'Effstock 2009.

[Brunberg 1980]

Brunberg

Method and system for storing and extracting low-temperature heat energy.
US patent 4186794, 1980.

[Cabeza 2011]

Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C., de Gracia A., Fernández A.I.

Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review.
Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 3, 2011.

[Chan 2012]

Chan K.C., Christopher Y.H. Chao, Sze-To G.N., Hui K.S.

Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems.
International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 55, Issues 11–12, 2012.

[Chipera 2006]

Chipera S.J., Vaniman D.T.

Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006.

[Comiti 2000]

Comiti J., Sabiri N.E., Montillet A.

Experimental characterization of flow regimes in various porous media — III: limit of Darcy's or creeping flow regime for Newtonian and purely viscous non-Newtonian fluids.

Chemical Engineering Science, Volume 55, Issue 15, 2000.

[Commission 2008]

European Commission.

EU Energy and Transport in Figures, Statistical Pocketbook 2007/2008, Directorate-General for Energy and Transport.

[Commission 2013]

European Commission.

EU Energy in figures, Statistical Pocketbook 2013.

[Cot-Gores 2012]

Cot-Gores J., Castell A., Cabeza L.F.

Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 7, 2012.

[Coudeville 1995]

Coudeville O.

Elaboration, caractérisation texturale et optimisation d'un milieu poreux composite pour transformateur thermochimique.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 1995.

[Courbon 2011]

Courbon E., Skrylnyk O., Hennaut S., André P., Frere M.

Procédure simple pour estimer les capacités de stockage e chaleur des systèmes solide/gaz: Application au stockage d'énergie solaire dans les bâtiments.

Récents progrès en génie des procédés, numéro 101, 2011.

[Cuypers 2012]

Cuypers R., Maraz N., Eversdijk J., Finck C., Henquet E., Oversloot H., van't Spijker H., de Geus A.

Development of a seasonal thermochemical storage system.

Energy Procedia, 30, 2012.

[de Boer 2002]

de Boer R, Haije W.G, Veldhuis J.B.J.

Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na₂S-H₂O system for application in chemical heat pump.

Rapport d'ECN, ECN-RX-02009, 2002.

[de Boer 2003]

de Boer R, Haije W.G, Veldhuis J.B.J.

Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na₂S-H₂O system for application in chemical heat pump.

Thermochimica Acta, Volume 395, Issues 1–2, 2003.

[de Boer 2004]

de Boer R, Haije W.G, Veldhuis J.B.J., Smeding S.

Solid Sorption Cooling with Integrated Storage: The SWEAT Prototype.

Proceedings de Heat Powered Cycles Conference-HPC, 2004.

[Desrues 2011]

Desrues T.

Stockage massif d'électricité sous forme thermique.

Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.

[DOW]

DOW

Chemical brochure 'Gas dehydration with PELADOW Calcium Chloride'.

[Ergun 1952]

Ergun S.

Fluid flow through packed columns.

Chem. Eng. Prog., 48, 1952.

[Erofeev 1960]

Erofeev B.V. , De Boer J.H.

Reactivity of Solids

Proc. 4th. Int. Symp. on Reactivity of Solids.

J.H. De Boer, Elsevier, Amsterdam, 1960.

[Ferchaud 2012]

Ferchaud, C., Zondag, H.A., Boer, R. de, Rindt, C.C.M.

Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application.

Proceedings d'Innostock, 2012.

[Forchheimer 1901]

Forchheimer P. H.

«Wasserbewegung durch Boden.»

Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure 45 (1901): 1781-1788

[Galwey 1999]

Galwey A.K., Brown M.E.,

Thermal decomposition of ionic solids.

Elsevier 1999.

[Galwey 2000]

Galwey A.K.

Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids.

Thermochimica acta, 355 (1-2), pp. 181-238, 2000.

[Gartler 2004]

Gartler G., Jähnig D., Purkarthofer G., Wagner W.

Development of a high energy density sorption storage system.

Proceedings Eurosun, 2004.

[Gil 2010]

Antoni Gil, Marc Medrano, Ingrid Martorell, Ana Lázaro, Pablo Dolado, Belén Zalba, Luisa F. Cabeza,

State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modelization.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 14, N°1, pp. 31-55., 2010

[Goetz 1997]

Goetz V., Spinner B., Lepinasse E.

A solid-gas thermochemical cooling système using BaCl₂ and NiCl₂.

Energy, Volume 22, Issue 1, 1997.

[Gordeeva 2013]

Gordeeva L., Grekova A., Krieger T., Aristov Y.

Composite “binary salts in porous matrix” for adsorption heat transformation.

Applied Thermal Engineering, 50, 2013.

[Hadorn 2005]

HADORN J.-C.

Thermal energy storage for solar and low energy buildings, state of art by the IEA.

Solar Heating and Cooling Programme Task 32, 2005.

[Handbook 78]

CRC Handbook of chemistry and physics.

Vol. 78th edition. CRC press Inc, 1997-1998.

[Handley 1968]

Handley D., Heggs P.J.

Trans. Inst. Chem. Eng. 46, T251, 1968.

[Harmelin 1969]

Harmelin M.

Evaluation par analyse thermique différentielle des chaleurs de déshydratation de plusieurs aluns de chrome, aluminium et fer.

Journal of thermal analysis, Vol. 1, 1969.

[Hauer 2002]

Hauer A.

Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications.

Proceedings du 3ème Workshop d'Annex 17 ECES IA / IEA, 2002.

[Hauer 2007]

Hauer A.

Adsorption systems for TES-Design and demonstration projects.

Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption, 2007.

[Hauer 2008]

Hauer A.

Références bibliographiques

Sorption storages for solar thermal energy-Possibilities and limits.
Proceedings d'Eurosun 2008.

[Hauer 2009]

Hauer A.

Sorption storages for solar thermal energy-Possibilities and limits.
Proceedings d'ISES 2009.

[Hennaut 2011a]

Hennaut S, Thomas S., André P., Courbon E., Le Berigot T., Frère M.

Pré-dimensionnement par simulations dynamiques d'un réacteur de stockage thermochimique assurant l'autonomie d'un système solaire combiné.

Proceedings du Congrès Français de Thermique, 2011.

[Hennaut 2011b]

Hennaut S, Thomas S, Davin E., André P.

DYNAMIC SIMULATION OF RESIDENTIAL BUILDINGS WITH SEASONAL SORPTION STORAGE OF SOLAR ENERGY- PARAMETRIC ANALYSIS.

Proceedings d'ISES 2011.

[Hennaut 2012]

Hennaut S, Thomas S, Davin E., Skrylnyk A., Frère M., André P.

DYNAMIC SIMULATION OF COMBISYSTEMS INTEGRATING A SEASONAL SORPTION STORAGE: INFLUENCE OF THE COMBISYSTEM CONFIGURATION.

Proceedings d'Eurosun 2012.

[Hongois 2008]

HONGOIS S., STEVENS P.

Matériau et procédé de stockage d'énergie thermique.

Brevet publié sous le n° 2 935 696 (demande n° 08 56068), France, 2008.

[Hongois 2010]

Hongois S., Kuznik F., Stevens P., Roux J.-J., Radulescu M., Beaurepaire E.,

THERMOCHEMICAL STORAGE USING COMPOSITE MATERIALS: FROM THE MATERIAL TO THE SYSTEM.

Proceedings d'Eurosun 2010.

[Hongois 2011a]

Hongois S.

Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle.

Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2011.

[Hongois 2011b]

Hongois S., Kuznik F., Stevens P., Roux J.-J.

Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage.

Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 95, Issue 7, 2011.

[Iammak 2004]

Iammak K., Wongsuwan W., Kiatsiroj T.

Investigation of Modular Chemical Energy Storage Performance.

Proceedings de Sustainable Energy and Environment (SEE), 2004.

[Iype 2012a]

Iype, E., Gaastra - Nedea, S.V., Rindt, C.C.M., Steenhoven, A.A. van, Zondag, H.A., Jansen, A.P.J.,

DFT study on characterization of hydrogen bonds in the hydrates of MgSO₄.

Journal of Physical Chemistry C, 116, (35), 18584-18590, 2012.

[Iype 2012b]

Iype, E., Ozen, C., Gaastra - Nedea, S.V., Rindt, C.C.M., Zondag, H.A.,

Quantum chemical analysis of the structures of MgSO₄ hydrates.

Proceedings d'Innostock, 2012.

[Jaehnig 2006]

Jaehnig D., Hausner R., Wagner W., Isaksson C.

Thermo-chemical storage for solar space heating in single-family house.

Proceedings d'ECOSTOCK, 2006.

[Jänchen 2004]

Jänchen, J., Ackermann, D., Stach, H., Brösicke, W.

Studies of the Water Adsorption on Zeolites and Modified Mesoporous Materials for Seasonal Storage of Solar Heat

Solar Energy, Volume 76, Issues 1–3, 2004.

[Jänchen 2005]

Jänchen, J., Ackermann, D., Weiler, E., Stach, H., Brösicke, W.

Calorimetric Investigation on Zeolites, AlPO₄'s and CaCl₂ Impregnated Attapulgite for Thermochemical Storage of Heat.

Thermochimica Acta, Volume 434, Issues 1–2, 2005.

[Jänchen 2011]

Jänchen J., Brettschneider T., Lauenroth S., Fischer G., Hellwig U.

SALT MIXTURES IN POROUS CERAMICS FOR THERMOCHEMICAL STORAGE OF LOW TEMPERATURE HEAT.

Proceedings d'ISES, 2011.

[Jones 1972]

Jones S.C.

A rapid accurate unsteady-state Klinkenberg permeameter.

Society of petroleum Engineers, 12.5, 2240-2250, 1972.

[Kato 1998]

Kato Y., Kobayashi K., Yoshizawa Y.

Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump.

Applied Thermal Engineering, 18, 1998

[Kato 2009]

Kato Y., Takahashi R., Sekiguchi T., Ryu J.,
Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides.
International Journal of Refrigeration, Volume 32, Issue 4, 2009

[Kerskes 2006]

Kerskes H., Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW).
Seasonal sorption heat storage. DANVAK seminar (solar heating systems – Combisystems– heat storage).
DTU Lyngby, Danemark, 14 November 2006.

[Kerskes 2010]

Kerskes H., Mette B., Asenbeck S., Drück H., Müller-Steinhagen H.
Experimental and numerical investigation on thermo-chemical heat storage.
Proceeding d'EUROSUN 2010.

[Kerskes 2011a]

Kerskes H., Drück H.
Process and reactor design for thermo-chemical energy stores.
Proceedings d'ESTEC, 2011.

[Kerskes 2011b]

Kerskes H., Mette B., Bertsch F., Asenbeck S., Drück H.
Development of a thermo-chemical energy storage for solar thermal applications .
Proceedings d'ISES, 2011.

[Kerskes 2011c]

Kerskes H., Mette B., Drück H.
Energetic and economic aspects of seasonal heat storage in single and multifamily houses.
Proceedings d'ESTEC, 2011.

[Kerskes 2012]

Kerskes H., Mette B., Bertsch F., Asenbeck S., Drück H.
Chemical energy storage using reversible solid/gas-reactions (CWS) – results of the research project.
Energy Procedia, Volume 30, 2012.

[Kunii 1969]

Kunii D., Levenspiel O.
Fluidization engineering.
Wiley; 1969.

[Koller 2001]

Koller E.
Aide-mémoire Génie chimique
Dunod, 2001.

[Lahmidi 2005]

Lahmidi H.

Références bibliographiques

Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide/gaz: application au chauffage et à la climatisation.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 2005.

[Lass-Seyoum 2012]

Lass-Seyoum A., Blicher M., Borozdenko D., Friedrich T., Langhof T.

Transfer of laboratory results on closed sorption thermo- chemical energy storage to a large-scale technical system.

Energy Procedia, 30, 2012.

[Le Pierrès 2011]

Le Pierrès N., Liu H., Luo L.

CaCl₂/H₂O absorption seasonal storage of solar heat

Proceedings d'International Conference for Sustainable Energy Storage, 2011.

[Letz 2009]

Letz T., Bales C., Perers B.

A new concept for combisystems characterization: The FSC method

Solar Energy, Volume 83, Issue 9, 2009.

[Levitskij 1991]

Levitskij, Parmon, Moroz, Bogdanchikova.

Patent application to PCT/SU91/00173 of 26.08.91 and subsequent patents, 1991.

[Levitskij 1996]

Levitskij, Aristov, Tokarev, Parmon.

"Chemical heat accumulators": A new approach to accumulating low potential heat.

Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 44, Issue 3, 1996.

[L'Haridon 1996]

L'Haridon

Texture, rhéologie et perméabilité de milieux poreux composites consolidés.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 1996.

[Lin 2006]

Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H.

CaO hydration rate at high temperature (1023K)

Energy Fuel, 20, 2006.

[Liu 2010]

Liu H.

Stockage inter-saisonnier d'énergie solaire pour l'habitat par absorption.

Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.

[Liu 2011]

Liu H., N'Tsoukpoe K.E., Le Pierrès N., Luo L.

Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples.

Energy Conversion and Management, Volume 52, Issue 6, 2011.

[Lu 1996]

Lu Hui-Bo, Mazet N., Spinner B.

Modelling of gas-solid reaction: coupling of heat and mass transfer with chemical reaction.

Chemical Engineering Science, Volume 51, Issue 15, 1996.

[L'vov 2007]

L'vov B.V.

Thermal Decomposition of solids and Melts – New thermochemical approach to the mechanism, kinetics and methodology.

Springer edition, 2007.

[Marias 2010]

Marias F.

Conception d'un prototype de stockage inter-saisonnier par thermochimie

Rapport de stage de fin d'études, 2010.

[Marias 2011]

Marias F., Tanguy G., Wytenbach J., Rouge S., Papillon P.

Thermochemical storage: first results of pilot storage with moist air.

Proceedings d'ISES, 2011.

[Marias 2012]

Marias F., Tanguy G., Wytenbach J., Rouge S., Papillon P.

Experimental results of thermochemical storage pilot reactor with moist air.

Thermochemical storage: results of pilot storage with moist air.

Proceedings d'Eurosun 2012.

[Marias 2014]

Marias F., Neveu P., Tanguy G., Papillon P.

Thermodynamic analysis and experimental study of solid/gas reactor operating in open mode.

Energy, Volume 66, 2014.

[Martin 1978]

Martin H.

Chemical Engineering Science, 33, 913, 1978.

[Mauran 1990]

Mauran S.

Flux de gaz en milieu poreux réactif déformable : relation entre texture, propriétés mécaniques et transferts. Incidences sur la mise en œuvre des réactifs et les performances de pompes à chaleur chimiques solide-gaz.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 1990.

[Mauran 2008]

Mauran S., Lahmidi H., Goetz V.

Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid/gas reaction.

Solar Energy, Volume 82, Issue 7, 2008.

[Mauss 1996a]

Mauss F., Murat M., Missiaen J. M., Guilhot B.

Déshydratation de l'alun d'ammonium: I. Résultats expérimentaux.

Journal of thermal Analysis, Volume 47, 1996.

[Mauss 1996b]

Mauss F., Murat M., Missiaen J. M., Guilhot B.

Déshydratation de l'alun d'ammonium: II. Interprétation des résultats expérimentaux.

Journal of thermal Analysis, Volume 47, 1996.

[Mazet 1991]

Mazet N., Amouroux M.

Analysis of heat transfer in a non isothermal solid-gas reacting medium

Chemical Engineering Communications, 1991.

[Mazet 1992]

Mazet N., Spinner B.

Modeling of gas-solid reactions. 2 Porous solids.

International chemical engineering, Volume 32, Issue 32, 1992.

[Mehling 2008]

MEHLING H., CABEZA L. F.

Heat and cold storage with PCM, An up to date introduction into basics and applications.

Springer 2008.

[Mette 2011]

Mette, B., Kerskes, H. Drück, H.

Process and reactor design for thermo-chemical energy stores.

Proceedings d'ISES, 2011.

[Mette 2012]

Mette, B., Kerskes, H. Drück, H.

Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications – Selected examples.

Energy Procedia, Volume 30, 2012.

[Mette 2013]

Mette B., Kerskes H., Drück H., Müller-Steinhagen H.

New highly efficient regeneration process for thermochemical energy Storage.

Applied Energy, Volume 109, 2013.

[Michel 2012a]

Michel B.

Procédé thermochimique pour le stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2012.

[Michel 2012b]

Michel B., Mazet N., Mauran S., Stitou D., Xu J.

Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed
Energy, Volume 47, 2012.

[Neveu 2012]

Neveu P.

Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz.
Projet ANR-08-STOCK-E--01 ESSI, Document interne, CNRS, PROMES, Université de Perpignan, 2012.

[N'Tsoukpoe 2009]

N'Tsoukpoe K.E., Liu H., Le Pierrès N., Luo L.

A review on long-term sorption solar energy storage.
Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 9, 2009.

[N'Tsoukpoe 2012]

N'Tsoukpoe K.E.

Étude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-H₂O pour le chauffage de l'habitat.
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[Ochs 2009]

OCHS F.

Modeling Large-Scale Thermal Energy Stores.
PhD, Submitted to the Faculty of Energy and Process and Bio Technology, University of Stuttgart. 2009

[Olivès 1999]

Olivès R.

Transfert thermique dans une matrice de graphite poreuse consolidée et anisotrope, support d'un solide actif pour procédés énergétiques.
Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1999.

[Olivès 2001]

Olivès R., Mauran S.

A Highly Conductive Porous Medium for Solid-Gas Reactions: Effect of the Dispersed Phase on the Thermal Tortuosity.
Transport in Porous Media, 43, 377-394, 2001.

[Opel 2011]

Opel O., Rammelberg H., Gérard M., Ruck W.

Thermochemical storage materials research - TGA/DSC-hydration studies.
Proceedings d'International Conference for Sustainable Energy Storage, 2011.

[Ortega 1995]

Ortega A., Perez Maqueda L., Criado J.M.

The problem of discerning Avrami-Erofeev kinetic models from the new controlled rate thermal analysis with constant acceleration of the transformation.
Thermochimica Acta, 254, 1995.

[Pardo 2013]

Pardo, P.

Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique

Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2013.

[Pascal 1958]

Pascal, P.

Nouveau traité de chimie minérale, tome IV

Mason et Cie, pp 641-651, 1958.

[Prades 1992]

Prades, P.

Transferts thermique en milieu poreux composites : caractérisation et développement de réactifs consolidés pour transformateur thermochimique solide-gaz.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 1992.

[Perry 1999]

Perry's Chemical Engineers' Handbook.

McGraw Hill, 1999.

[Pinel 2011]

Pinel P, Cruickshank C.A., Beausoleil-Morrison I., Wills A.

A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, 2011.

[Porsen 2010]

Posern K, Kaps Ch.

Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of $MgSO_4$ and $MgCl_2$.

Thermochimica Acta, Volume 502, Issues 1–2, 2010.

[Raldow 1979]

Raldow W. M., Wentworth W. E.

Chemical heat pumps-Abasic thermodynamic analysis.

Solar Energy, Volume 23, N°1, 75-79, 1979.

[Rambaud 2009]

Rambaud G.

Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformable pour procédés de rafraîchissement solaire.

Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2009.

[Ristić 2012a]

Ristić A., Maučec D., Henninger S.K., Kaučič V.

New two-component water sorbent $CaCl_2$ -FeKIL2 for solar thermal energy storage.

Microporous and Mesoporous Materials, Volume 164, 2012.

[Ristić 2012b]

Ristić A., Zabukovec N., Henninger S.K., Kaučič V.

The performance of small-pore microporous aluminophosphates in low-temperature solar energy storage: The structure-property relationship.

Adv. Funct. Mater., 22, 2012.

[Schweich 2001]

Schweich Daniel (coordonnateur).

Génie de la réaction chimique.

Technique & Documentation, 2001.

[Shapiro 1983]

Shapiro A.H.

Dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow, Vol. 2.

Krieger, 1983.

[Solé 2013]

Solé A., Fontanet X., Barreneche C., Fernandez A., Martorell I., Cabeza L.

Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage.

Solar Energy, 97, 2013.

[Steiger 2008]

Steiger M., Linnow K.

Hydration of $MqSO_4.H_2O$ and generation of stress in porous materials.

Crystal Growth and Design, Vol. 8, No. 1, 2008.

[Stitou 2010]

Stitou D., Mauran S. et al.,

Rapport d'évaluation des couples adaptés pour le stockage thermochimique. .

Livrable 2.1.1.0 du projet SOLAIRE DUO, financement OSEO, PROMES, 2010.

[Sutherland 1893]

Sutherland, W.

The viscosity of gases and molecular force.

Philosophical Magazine, S. 5, 36, pp. 507-531, 1893.

[Tanguy 2009]

Tanguy G., Papillon P., Paulus C.

SOLAR COMBISYSTEMS AND STORAGE: THE WAY TO ACHIEVE HIGH SOLAR FRACTION.

Proceedings d'IRES 2009.

[Tanguy 2010]

Tanguy G., Papillon P., Paulus C.

Seasonal storage coupled to solar combisystem: dynamic simulations for process dimensioning.

Proceedings d'Eurosun 2010.

[Tanguy 2011a]

Tanguy G., Stitou D., Mauran S. et al.,

Définition technologique du réacteur.

Livrable 2.1.2.0 du projet SOLAIRE DUO, financement OSEO, CEA-INES, 2011.

[Tanguy 2011b]

Tanguy G, Marias F, Rouge S, Wytttenbach J, Papillon P.

Solar combisystem and storage : different systems configurations and performance criteria

Proceedings d'IRES 2011.

[Tanguy 2012]

Tanguy G, Marias F, Rouge S, Wytttenbach J, Papillon P.

Parametric studies of thermochemical processes for seasonal storage.

Proceedings de SHC 2012 et publié à Energy Procedia, Volume 30, 2012.

[Tatsidjoudoung 2013]

Tatsidjoudoung P., Le Pierrès N., Luo L.

A review of potential materials for thermal energy storage in building applications.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 18, 2013.

[van Essen 2008]

van Essen M, Zondag AH, Schuitema R, van Helden WGJ, Rindt CCM.

Materials for thermochemical storage: characterization of magnesium sulphate.

Proceedings d'Eurosun 2008.

[van Essen 2009a]

van Essen VM, Zondag H.A., Gores C. J, Bleijendaal LPJ, Schuitema R, van Helden WGJ, He Z., Rindt C.C.M.

Characterization of $MgSO_4$ hydrate for thermochemical seasonal heat storage.

Journal of solar energy engineering, Volume 131, N°4, 2009.

[van Essen 2009b]

van Essen VM, Gores C., Bleijendaal LPJ, Zondag HA, Schuitema R, van Helden WGJ.

Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage.

Proceedings d'ASME 3rd International Conference on Energy Sustainable, 2009.

[van Essen 2010]

van Essen VM, Bleijendaal LPJ, Kikkert B.W.J., Zondag H.A., Bakker M., Bach P.W.

Development of compact heat storage system based on salt hydrates.

Proceedings d'Eurosun 2010.

[van de Voort 2007]

van de Voort I.M.

Characterization of a thermochemical storage material.

Master thesis, Eindhoven University of technology, 2007.

[Valero 2012]

Valero Alicia, Valero Antonio, Vieillard Philippe

Références bibliographiques

The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free energy and enthalpy.

Energy, Volume 41, Issue 1, 2012.

[Villermaux 1979]

Villermaux J.

Les réacteurs chimiques solaires.

Entropie, 85, 25-31, 1979.

[Visscher 2005]

Visscher K., Veldhuis J.B.J.

COMPARISON OF CANDIDATE MATERIALS FOR SEASONAL STORAGE OF SOLAR HEAT THROUGH DYNAMIC SIMULATION OF BUILDING AND RENEWABLE ENERGY SYSTEM.

Proceedings de Building Performance Simulation Association, Canada, 2005.

[Wagman 1982]

Wagman D., Evans W., Parker V., Schumm R., Halow I., Bailey S., Churney K., Nuttall R.

The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units.

Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 11, Supplement N°2, 1982

[Wakao 1979]

Wakao N., Kaguei S., Funazkri T.

ChemEng. Sci., 34, 325, 1979.

[Weber 2008]

Weber R., Dorer V.

Long-term heat storage with NaOH.

Vacuum, 7.82, 2008

[Weber 2010]

Weber R.

Long-term heat storage with NaOH.

Proceedings d'Eurosun, 2010.

[Weiss 2008]

Weiss W., Biermayr P.

Potential of Solar Thermal in Europe.

[Whiting 2013]

Whiting G., Grondin D., Bennici S., Auroux A.,

Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials.

Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 112, 2013.

[Wongsuwan 2001]

Wongsuwan W., Kumar S., Neveu P., Meunier F.

Références bibliographiques

A review of chemical heat pump technology and applications,
Applied Thermal Engineering, Volume 21, Issue 15, 2001.

[Wongsuwan 2004]

Wongsuwan W., Kiatsiroj T.,

A performance study on a chemical energy storage system using sodiumsulphide-water as the working pair.

Proceedings de 6th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference, Glasgow, UK, 2004.

[Xu 2013]

Xu J., Wang R.Z., Li Y.

A review of available technologies for seasonal thermal energy storage.
Solar Energy, 2013.

[Yoshida 1962]

Yoshida F., Ramaswami D., Hougen O.A.

AIChE J., 8, 5, 1962.

[Yu 2013]

Yu N., Wang R.Z., Wang L.W.

Sorption thermal storage for solar energy.

Progress in Energy and Combustion Science, 39, 2013.

[Zalba 2003]

Zalba B., M^a Marín J., Cabeza L.F., Mehling H.,

Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications.

Applied Thermal Engineering, Volume 23, Issue 3, 2003.

[Zondag 2008a]

Zondag A.H., Kalbasenka A., van Essen M., Bleijendaal L., Schuitema R., van Helden W., Krosse L.

First studies in reactor concepts for thermochemical storage.

Proceedings d'Eurosun, 2008.

[Zondag 2008b]

Zondag H.A., van Essen V.M., Bleijendaal L., Cot J., Schuitema R., van Helden W.G.J., Planje W., Epema T., Oversloot H.

COMPARISON OF REACTOR CONCEPTS FOR. THERMOCHEMICAL STORAGE OF SOLAR HEAT.

Proceedings d'IRES, 2008.

[Zondag 2009a]

Zondag, H.A., Schuitema, R., Bleijendaal, L.P.J., Cot Gores, J., Essen, V.M. van, Helden, W.G.J. van, Bakker, M.,

R&D of thermochemical reactor concepts to enable seasonal heat storage of solar energy in residential houses, characterization of MgSO₄ hydrate for thermochemical seasonal heat storage.

Proceedings d'Energy Sustainability 2009.

[Zondag 2009b]

Zondag H.A., van Essen V.M., Schuitema R., Bleijendaal L.P.J., Kalbasenka A., van Helden W.G.J., Bakker M.

ENGINEERING ASSESSMENT OF REACTOR DESIGNS FOR THERMOCHEMICAL STORAGE OF SOLAR HEAT.

Proceedings d'Effstock, 2009.

[Zondag 2010]

Zondag H.A., van Essen V.M., Bakker M., Bach P.W.

An evaluation of the economical feasibility of seasonal sorption heat storage.

Proceedings d'IRES 2009.

[Zondag 2011]

Zondag H.A., van Essen V.M., Bleijendaal L., Kikkert B.W.J., Bakker M.

Thermochemical seasonal solar heat storage with $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: first upscaling of the reactor,

Proceedings d'International Conference for Sustainable Energy Storage, 2011.

[Zondag 2012]

Zondag H.A., Kikkert B.W.J., Smeding S., de Doer R., Bakker M.

Prototype thermochemical heat storage with open reactor system.

Proceedings d'Innostock, 2012.

[Zondag 2013]

Zondag H.A., Kikkert B.W.J., Smeding S.F., de Boer R., Bakker M.

Prototype thermochemical heat storage with open reactor system.

Applied energy, volume 109, 2013.

